221

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CLAUDE DELOUPY

AGRÉGÉ de l'UNIVERSITÉ

MAITRE-ASSISTANT DE PHYSIQUE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RAYONS RESTANTS.

2e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 13 *Mai* 1961 *devant la Commission d'Examen*

M. Charles BOUHET, *Professeur*, — *Président.*

Mlle A.-M. VERGNOUX, *Professeur*
MM. P. CHATELAIN, *Professeur*
A. KASTLER, *Professeur à la Faculté des Sciences de Paris*
— *Examinateurs*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1961

Contribution
à l'étude des rayons restants

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CLAUDE DELOUPY

AGRÉGÉ de l'UNIVERSITÉ

MAITRE-ASSISTANT DE PHYSIQUE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RAYONS RESTANTS.

2e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 13 *Mai* 1961 *devant la Commission d'Examen*

M. Charles BOUHET, *Professeur*, — *Président.*

Mlle A.-M. VERGNOUX, *Professeur*
MM. P. CHATELAIN, *Professeur*
A. KASTLER, *Professeur à la Faculté des Sciences de Paris*
— *Examinateurs*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1961

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen ... P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et Biologie générale.

Assesseur ..... J. SALVINIEN, Chimie - Physique.

Professeurs honoraires ... J. PAVILLARD, R. JACQUES, M. CASTERAS, E. CARRIÈRE, E. TURRIÈRE, J. SOULA, G. DENIZOT.

Professeurs titulaires ..... M. MOUSSERON, Chimie organique.
L. EMBERGER, Botanique.
C. BOUHET, Physique.
P. CHATELAIN, Minéralogie et Cristallographie.
Mlle O. TUZET, Zoologie et Biologie Générale.
Mlle G. CAUQUIL, Chimie organique.
J. GRANIER, Physique.
J.-L. TROCHAIN, Botanique coloniale.
G. COUCHET, Mécanique Supérieure.
J.-P. KAHANE, Analyse Supérieure.
Mlle A.-M. VERGNOUX, Physique.
P. SILBER, Chimie minérale.
J. AVIAS, Géologie.
P. VIELES, Chimie.
J. RABINOVITCH, Physique.
E. KAHANE, Chimie biologique.
J.-J. MOREAU, Mécanique rationnelle.
B. CHARLES, Mathématiques pures.
R. JOUTY, Physique.
J. MOTTE, Botanique.
R. NOZERAN, Botanique.

Professeur associé ..... E. AKUTOWICZ, Mathématiques.

Professeur d'échange ..... S. IZUMI, Mathématiques.

Professeurs sans chaire ... Mme J. CHARLES, Mathématiques.
C. CHALIN, Physique.
R. JACQUIER, Chimie.
Mlle de POUCQUES, Botanique.

Maîtres de Conférences ... R. LAFONT, Physique.
I. ASSENMACHER, Physiologie animale.
J. FALGUEIRETTES, Minéralogie.
L. EUZET, Zoologie.
C. ROUMIEU, Mathématiques.
J. PERETTI, Physique.
M. MATAUER, Géologie.
P. CAILLON, Physique.
J. REMY, Géologie.
G. TOURNE, Chimie minérale.
H. ANDRILLAT, Astronomie.
P. MURAOUR, Géophysique appliquée.
Mme VERNET-CORNUBERT, Biologie animale.
A. BONNET, Botanique.
P. DEMANGEON, Géologie.
E. GROUBERT, Physique.
H. CHRISTOL, Chimie.
Mme LAFON, Mathématiques.
J. ROUZAUD, Chimie.

Chargés d'Enseignement ... M. LEFRANC, Mathématiques.
M. MARTINEAU, Mathématiques.

Secrétaire principal ..... E. SIAU.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MA MÈRE

A MA FEMME ET A MA FILLE

A TOUS LES MIENS

A MADEMOISELLE LE PROFESSEUR A.-M. VERGNOUX

Hommage de profonde gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553811_0017

INTRODUCTION

Lorsque Mlle VERGNOUX me fit l'honneur, en 1954, de m'associer à ses recherches orientées vers l'étude infrarouge des cristaux, elle avait déjà compris que cette étude ne pouvait se faire commodément avec les spectromètres disponibles sur le marché ; elle avait donc jugé nécessaire la construction d'un appareil spécialement adapté aux besoins du laboratoire et elle en avait déjà prévu les principales caractéristiques.

Nous avons entrepris et réalisé ensemble cette construction, Mlle VERGNOUX s'occupant plus spécialement du bloc spectromètre proprement dit et moi du séparateur d'ordres et des mécanismes. C'est cet appareil qui, convenablement adapté, m'a permis d'obtenir et d'étudier les spectres principaux de réflexion de différents composés du béryllium.

Dans la première partie de ce travail, réservée à l'appareillage, je donne d'abord une description détaillée de l'appareil construit qui constitue un spectrophotomètre pouvant être équipé soit de prismes, soit de réseaux, et qui, doté d'une très grande souplesse d'utilisation, est particulièrement bien adapté à l'étude des cristaux.

Je justifie ensuite les solutions adoptées et présente et discute les principales performances obtenues.

Ce spectrophotomètre devant me servir à mesurer des pouvoirs réflecteurs de cristaux sous incidence normale et en lumière polarisée, je montre ensuite comment je me suis efforcé de déceler et de réduire les principales causes d'erreur affectant ces mesures.

Dans la seconde partie, j'expose d'abord les principales caractéristiques des cristaux choisis pour mon étude ; il s'agit de différents composés du béryllium (un seul excepté) généralement anisotropes. J'ai pu obtenir leur différents spectres principaux de réflexion, encore inédits à ma connaissance, de 450 à 1 700 cm^{-1} dans de bonnes conditions expérimentales. Les résultats ainsi obtenus sont donnés sous forme de planches.

J'essaie ensuite d'interpréter ces spectres en proposant une identification de certains groupes de bandes avec des vibrations des motifs élémentaires BeO_4, SiO_4, AlO_6 ou BO_3 ; cette interprétation permet de constater que les fréquences de vibration du tétraèdre BeO_4 peuvent subir un déplacement notable d'où une individualité relativement faible de ce groupement.

En vue d'étudier toute bande nettement isolée de ces spectres, j'ai jugé utile de reformuler l'essentiel de la théorie de la dispersion des solides afin d'obtenir des relations utilisables pour tout spectre de réflexion principal d'un cristal de symétrie au moins égale à celle du système orthorhombique.

Les formules obtenues sont appliquées au cas de la bande nettement séparée située à 792 cm^{-1} dans le spectre de réflexion de l'oxyacétate de béryllium. J'ai pu ainsi déterminer les différentes constantes d'une formule de dispersion de Drude à un seul terme et les constantes optiques n et χ. Il est ainsi possible d'obtenir des renseignements plus précis sur la vibration ν_3 du tétraèdre BeO_4 intervenant dans cette bande.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Montpellier.

J'adresse mes bien vifs remerciements à M. le Professeur Ch. Bouhet pour ses nombreux témoignages d'intérêt et pour toutes les facilités de travail qu'il m'a accordées.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mademoiselle A.-M. Vergnoux, Professeur à la Faculté, qui dirigeant cette thèse m'a fait profiter de sa haute expérience dans le domaine de l'Infrarouge et qui, me prodiguant ses conseils et ses encouragements et m'accordant toutes facilités de travail m'a permis de la terminer.

Je remercie très sincèrement M. le Professeur P. Chatelain qui s'est toujours intéressé à mes travaux et qui avec une très grande complaisance m'a fourni divers renseignements cristallographiques et prêté plusieurs cristaux de sa collection.

M. le Professeur A. Kastler, de la Faculté des Sciences de Paris, a bien voulu se joindre à mon jury de thèse malgré ses nombreuses occupations ; qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait ainsi.

Au cours d'un stage effectué dans leur laboratoire, M. J. Laval, Professeur au Collège de France, et M. Y. Le Corre, Professeur à la Sorbonne, ont su, avec une extrême complaisance, me faire bénéficier de leur grande expérience dans le domaine de la dynamique du milieu cristallin ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui m'ont aidé sous quelque forme que ce soit et en particulier à M. Rouquayrol dont l'aide m'a été si précieuse aussi bien pour la construction et l'utilisation du spectromètre que pour la taille et le polissage des cristaux.

PREMIÈRE PARTIE

APPAREILLAGE

CHAPITRE I

DESCRIPTION DU SPECTROMÈTRE RÉALISÉ

A. — INTRODUCTION

Pour l'étude infrarouge des cristaux, il est indispensable, dans certains cas, de pouvoir effectuer des mesures optiques complètes et très variées, dans de bonnes conditions de définition expérimentale et dans un domaine spectral aussi étendu que possible tout en disposant d'une résolution suffisante et rapidement adaptable à chaque problème particulier.

Or les spectromètres que l'on trouve dans le commerce, malgré d'excellentes performances, ne permettent pas d'obtenir facilement l'ensemble de ces résultats.

En effet :

1°) Du fait de leur conception monobloc, ces appareils manquent de souplesse d'utilisation. Prévus pour des mesures de transmission, il faut les modifier pour effectuer des mesures différentes ; les transformations nécessaires sont relativement simples s'il s'agit d'appareils à simple faisceau [1] [2] mais beaucoup plus délicates dans le cas des doubles-faisceaux où toute modification du faisceau de mesure influe sur la mesure elle-même.

2°) Il n'est pas toujours possible d'adapter rapidement la résolution à chaque problème particulier ce qui nécessite, pratiquement, l'interchangeabilité facile de systèmes de dispersions nettement différentes. Jusqu'à ces dernières années, les appareils existants étaient équipés soit de prismes (le plus souvent), soit de réseaux, le passage des uns aux autres n'étant pas prévu.

3°) La substance à étudier est, dans tous les cas, du moins à notre connaissance, placée à l'entrée de l'appareil donc éclairée en lumière totale, ce qui peut présenter un certain nombre d'inconvénients :

— Tout d'abord, cela risque d'échauffer l'échantillon surtout si, étant de petites dimensions, on est conduit à concentrer fortement le faisceau dessus (ceci est très gênant si l'on effectue des mesures à basse température).

— Ensuite, il n'est pas très rigoureux de supposer que les propriétés optiques d'une substance, pour une radiation donnée, soient indépendantes des autres radiations qu'elle reçoit (par exemple, il est clair que cette supposition ne pourrait être valable dans les cas de fluorescence) ;

— De plus, cette disposition complique beaucoup l'interprétation des mesures polarimétriques par suite de la nécessité de tenir compte des éléments polarisants et dépolarisants du spectromètre [3].

4°) Enfin, pour les mesures photométriques, il est nécessaire d'avoir recours aux appareils à « double faisceau » qui donnent directement le rapport de l'énergie transmise E, à l'énergie incidente E_0, le spectre étant exploré de façon continue.

Cette méthode est évidemment très élégante et très rapide, mais elle réduit beaucoup la souplesse d'utilisation et, par ailleurs, il est plus rigoureux de déterminer séparément les valeurs absolues de E et de E_0, la longueur d'onde restant fixe pendant ces deux mesures ce qui impose un arrêt de l'exploration.

De plus, il est souvent utile de mesurer en plus de l'énergie de référence E_0, plusieurs énergies E à la fois, et, dans certains cas, de pouvoir choisir l'énergie de référence E_0 en fonction du problème étudié (comme c'est le cas, par exemple, pour la mesure absolue d'un pouvoir réflecteur par la méthode exposée au parag. III E). Tout ceci ne peut être réalisé commodément avec les appareils commerciaux.

Depuis 1958, environ, certains constructeurs ont pris conscience de ces insuffisances de leurs appareils et ont essayé d'y remédier ; on trouve maintenant dans le commerce certains appareils à « double faisceau » doués d'une certaine « flexibility » ou « versatility » ; il est possible, notamment, par addition d'accessoires complémentaires, d'étudier de très petits échantillons ou d'effectuer commodément des mesures de réflexion (malheureusement sous une incidence rigide dont la valeur ne convient pas forcément) ; il est aussi possible d'interchanger prismes et réseaux. On a même prévu parfois de pouvoir placer certaines substances biologiques sensibles à la chaleur derrière la fente de sortie tout en bénéficiant du double faisceau.

De très grands progrès ont donc été réalisés, ils nous semblent encore insuffisants et on peut considérer que les spectromètres disponibles sur le marché, bien qu'excellents dans certains domaines, sont mal adaptés aux études infrarouges des cristaux.

Cette inadaptation était encore plus flagrante en 1954, lorsque nous avons commencé ce travail ; c'est pourquoi, désirant étudier les cristaux dans les meilleurs conditions possibles, nous avons jugé nécessaire d'entreprendre la construction d'un spectromètre spécialement adapté à nos besoins, c'est-à-dire présentant les caractéristiques principales suivantes :

1°) Large domaine spectral soit, du visible à environ 30 microns ;

2°) Dispersion et vitesse d'exploration du spectre variables aussi bien pour « dégrossir » rapidement une région spectrale que pour en étudier en détail une partie réduite. Les deux points précédents nécessitent divers outils dispersifs : série de prismes, réseaux, éventuellement interféromètre, interchangeables dans l'appareil avec précision et commodité ;

3°) Grande souplesse d'utilisation permettant d'effectuer, commodément, des mesures très variées : spectres de transmission ou de réflexion sous diverses incidences, mesures de biréfringences ou d'indices, interférométrie, etc... et tout ceci dans un large domaine de températures ;

4°) Utilisation, pour éclairer la substance à étudier, placée à la sortie de l'appareil, d'un faisceau monochromatique, polarisé ou non et à convergence variable adaptée à la mesure : faisceau à peu près parallèle pour les mesures de biréfringence, faisceau plus ou moins convergent pour l'étude les cristaux de dimensions différentes, y compris les cristaux très petits par adjonction d'un « microscope infrarouge » ;

5°) Disposition photométrique permettant d'effectuer, pendant un arrêt sur une longueur d'onde déterminée, quatre mesures séparées choisies en fonction de l'étude envisagée, soit, par exemple, mesure de l'énergie incidente E_0 et des énergies E, transmises ou réfléchies par trois cristaux différant par leur nature, leur orientation ou leur épaisseur. Pour certains récepteurs d'ailleurs, il sera bon de réserver une de ces quatre mesures à la prise du zéro de l'ensemble électronique.

Pour réaliser toutes ces caractéristiques nous avons été amenés à concevoir l'appareil sous forme de blocs séparés : source, spectromètre, séparateur d'ordre et condenseur, bloc de mesures, récepteur et enregistreur.

La construction de ce spectromètre a été entreprise en 1954, nous en avons donné une description d'abord en 1956 [4] puis en 1957 [5], l'examen des caractéristiques obtenues étant fait dans un article de 1958 [6].

B. — DISPOSITION OPTIQUE

Nous avons utilisé des pièces détachées de haute qualité fournies par l'industrie : prismes en monocristaux, réseaux, miroirs paraboliques décentrés, fentes, récepteurs amplificateurs et enregistreurs.

Certaines pièces optiques sont fixées définitivement dans le montage, d'autres sont interchangeables. Cette interchangeabilité doit se faire sans avoir à rectifier les réglages ce qui nécessite une fidélité parfaite dans la position. Ce résultat a été obtenu assez simplement en rendant la pièce interchangeable solidaire d'une plaquette rectangulaire qui vient s'appuyer sur trois goupilles fixes sous l'effet de ressorts. Le remplacement d'une pièce par une autre peut ainsi s'effectuer très rapidement.

La disposition générale de l'appareil, qui réalise d'ailleurs un spectrophotomètre, est indiquée dans les figures 1 (avec prisme) et 2 (avec réseau).

On voit qu'à la suite du monochromateur proprement dit (bloc II) qui fonctionne d'ailleurs comme un polychromateur dans le cas du réseau, est placé un autre organe (bloc III) rigidement lié au précédent, qui servira :

1°) à séparer par un système peu dispersif les différents ordres de spectres donnés par le réseau sur la fente de sortie F_2 ;

2°) à mettre en place sur le faisceau de sortie divers dispositifs condenseurs, utilisables aussi bien dans le cas du réseau que dans celui du prisme, par simple changement de position (dans le cas du prisme, le séparateur d'ordres est « court-circuité ») ;

3°) à permettre éventuellement l'utilisation du faisceau de sortie pour des mesures d'indices de cristaux par la méthode du prisme.

a) Bloc Source

Ce bloc source a été construit avec l'aide de M. Rouquayrol.

Il comprend un miroir plan de renvoi et un miroir concave fixes formant l'image de la source sur la fente d'entrée F_1 du spectromètre.

Les sources sont interchangeables ; on choisira donc toujours celle qui est la mieux adaptée à la région spectrale étudiée ; en allant du visible à l'infrarouge lointain, on emploiera successivement : lampe d'auto, filament Nernst, globar ou source à émission partiellement sélective, telle que manchon de silice chauffé [7].

L'ensemble du bloc source est placé dans une boîte fermée qui peut se translater sur 2 rails de façon à dégager facilement la fenêtre d'entrée de l'appareil.

b) **Bloc Spectromètre**

Ses parties fixes comprennent deux fentes F_1 et F_2 de Jobin et Yvon, identiques, droites, d'ouverture symétrique par intervalles de 0,005 mm, deux miroirs paraboliques décentrés, collimateur M_1 et objectif M_2, de Grubb Parsons ayant 90×75 mm, 500 mm de distance focale et 12° d'excentricité.

Ses parties mobiles sont constituées par les différents systèmes dispersifs et leurs miroirs plans de renvoi.

Nous disposons actuellement de 3 prismes à 60° en monocristaux de LiF, NaCl et KBr, de 75 à 80 mm de hauteur sur 80 à 100 mm d'arête.

Nous disposons également de quatre réseaux échelettes, Bausch et Lomb par réflexion, dont les caractéristiques données par le constructeur, sont les suivantes :

	(1)	(2)	(3)	(4)
« Blaze »	4,5 μ	8 μ	16 μ	22,5 μ
Nombre de traits/mm	80	75	60	40
Angle de Blaze	10°12'	17°27'	28°	26°45'

Pour compléter cette gamme, nous avons reçu récemment un prisme en bromure de césium et deux réseaux ayant respectivement leur blaze à 30 et 45 μ.

La disposition adoptée pour le prisme, et qui est représentée sur la figure 1 est celle de Wadsworth, qui permet, on le sait, de travailler au minimum de déviation pour toutes les radiations. Chaque prisme et son miroir de renvoi m_p viennent se placer sur une plateforme tournante dont la rotation commande l'exploration du spectre.

Les prismes peuvent être utilisés soit en simple, soit en triple passage triplant ainsi la dispersion. Le triple passage de la lumière à travers le prisme, est obtenu par un dispositif inspiré de celui de Walsh [8] à l'aide de petits miroirs de renvoi plans et rectangulaires les uns d'arête I_1 placée dans le plan de la fente d'entrée F_1, les autres d'arête I_2 placée dans le plan de la fente de sortie F_2 (voir figure 1 et 10). Cette disposition sera discutée au chapitre II. Un simple déplacement du modulateur, accordé au récepteur, permet d'opérer soit en simple, soit en triple passage.

Pratiquement, pour des raisons d'encombrement, en simple passage le modulateur est placé devant et à l'extérieur de la fente

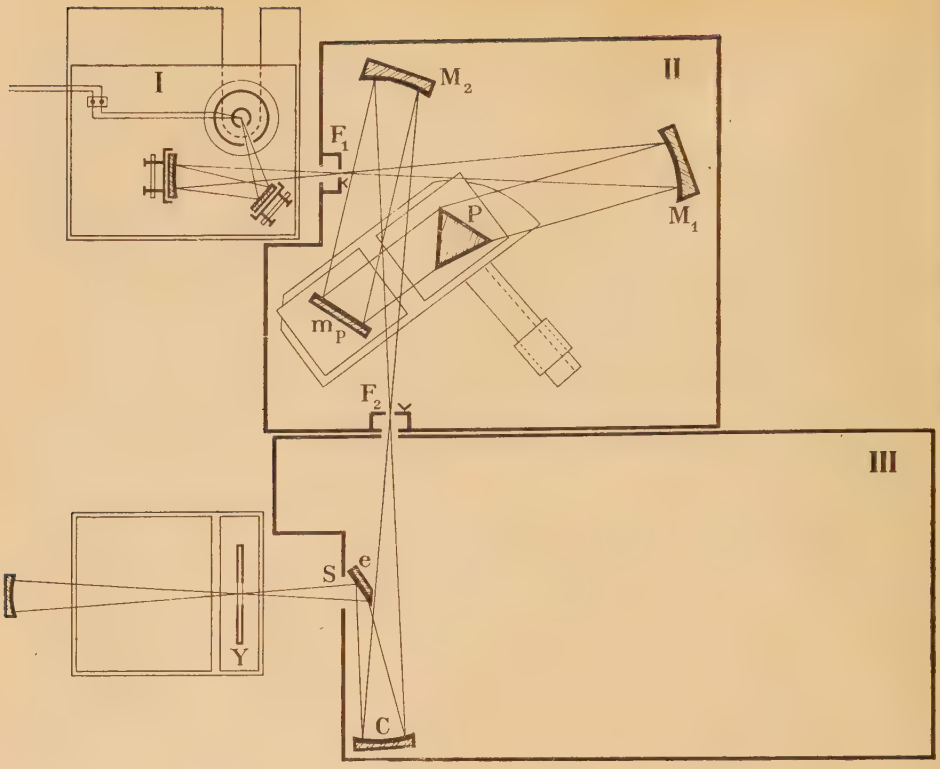


Fig. 1. — Montage avec prisme. Echelle 0,09.

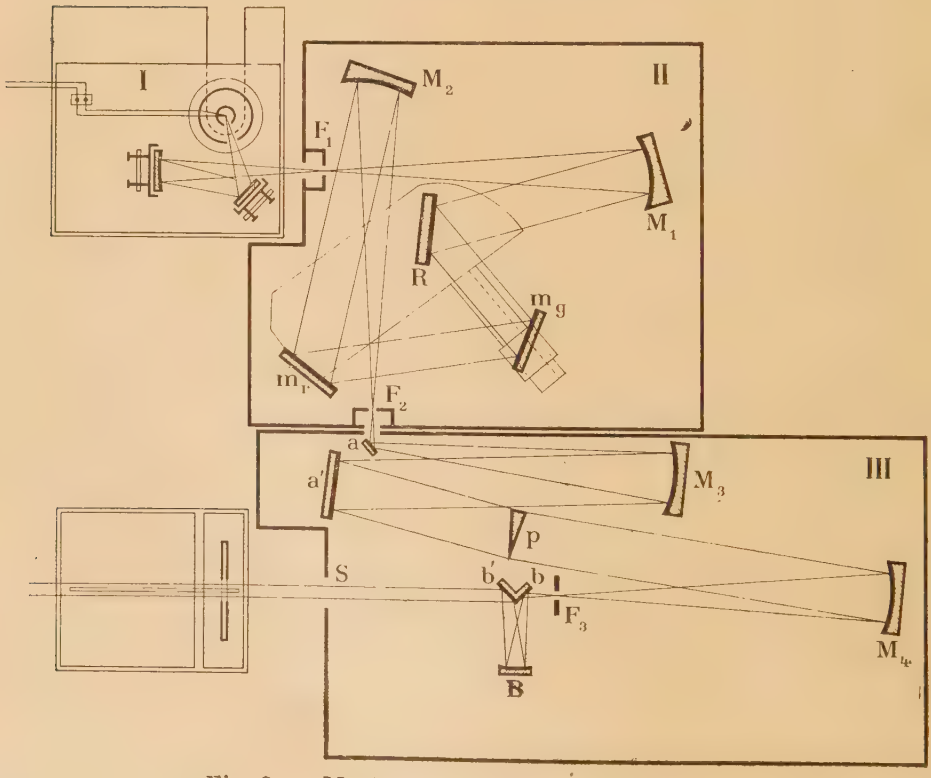


Fig. 2. — Montage avec réseau. Echelle 0,09.

F_1 (les miroirs rectangulaires I_1 et I_2 étant, bien entendu, masqués) tandis que, en triple passage, ce modulateur est placé devant les miroirs d'arête I_2.

La disposition adoptée pour les réseaux (fig. 2) est dérivée de celle proposée par FINKELSTEIN [9] ; elle permet de les faire travailler au « Blaze » pour toutes les radiations. A cet effet, sur la plateforme tournante vient se placer, en même temps que le réseau utilisé, le miroir plan de renvoi m_g qui, tournant ainsi du même angle que le réseau permet de renvoyer dans une direction fixe les radiations correspondant à la réflexion spéculaire sur les facettes. Cette disposition est tout à fait semblable à celle utilisée pour les prismes mais, ici, les rotations étant importantes, il est nécessaire de translater le miroir m_g afin que le faisceau ne quitte pas sa surface. C'est là que réside la difficulté de ce montage ; elle explique le peu d'emploi que l'on en fait ; nous avons obtenu une solution satisfaisante en plaçant le miroir m_g sur un chariot qui peut se translater sur une glissière parfaitement travaillée et, évidemment, solidaire de la plateforme.

La translation du chariot, préalablement déterminée par construction graphique pour les différents angles de renvoi du faisceau, est assurée au moyen d'une came entraînant, toujours dans le même sens, un galet fixé sur le chariot (fig. 5). Un jeu de cinq roues dentées donne à la came d'entraînement une vitesse de rotation triple et de sens inverse de celle de la plate-forme.

Un second miroir plan fixe m_r renvoie le faisceau issu de m_g dans la direction qui aboutit en F_2 après focalisation par M_2.

c) Bloc séparateur d'ordre et condenseur

Séparateur d'ordre. — La séparation des ordres, nécessitée par l'empiètement des spectres donnés par les réseaux, est obtenue (Fig. 2) à l'aide d'un prisme p de petit angle (actuellement prisme en NaCl de 15° ou de 30°) associé à deux miroirs sphériques concaves M_3 et M_4 de 500 mm de longueur focale. Dans le plan de la fente F_3, se forment les images de la fente F_2 correspondant aux différents ordres. Le miroir-objectif M_4, porté par une plate-forme tournante, est animé d'un mouvement de rotation tel que seul l'ordre désiré passe par la fente F_3 réglée à la largeur convenable. Ce résultat est obtenu en commandant la rotation, après multiplication convenable, par une came dont le mouvement est en liaison directe avec celui de la plate-forme portant le réseau.

Deux miroirs plans a et a', déviant le faisceau, réduisent l'encombrement du système et permettent de donner au faisceau final une direction convenable ; ces deux miroirs ainsi que le prisme p sont mobiles et sont enlevés lorsqu'on utilise le spectromètre à prismes. Les autres pièces sont fixes.

Les deux miroirs concaves M_3 et M_4 travaillent hors de l'axe ; les aberrations qui en résultent sont partiellement compensées par la disposition classique de Czerny [10] et [11].

Condenseur. — Le même système condenseur peut fonctionner indifféremment soit à la sortie du spectromètre à prismes, soit à la sortie du séparateur d'ordres.

Ce système offre les possibilités suivantes :

1°) Lumière parallèle à l'aide d'un miroir sphérique concave B de 150 mm de longueur focale et de deux miroirs plans de renvoi b et b', tous trois portés par une même tablette (fig. 2) ;

2°) Faisceau légèrement convergent. Par simple translation (repérée et guidée) de l'ensemble Bbb' parallèlement à la direction du faisceau incident, on peut faire varier à la sortie de l'appareil, le point de convergence du faisceau depuis l'infini jusqu'à une position voisine de la fenêtre S. Dans l'utilisation du spectromètre avec prisme, l'ensemble Bbb' se place comme l'indique la figure 3, ce qui nécessite l'emploi d'un miroir plan auxiliaire f ; dans l'utilisation avec réseau, Bbb' se place comme l'indique la figure 2 ;

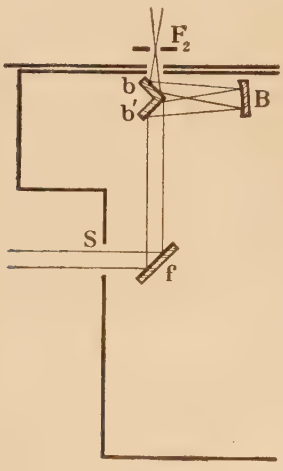


Fig. 3. — Echelle 0,11

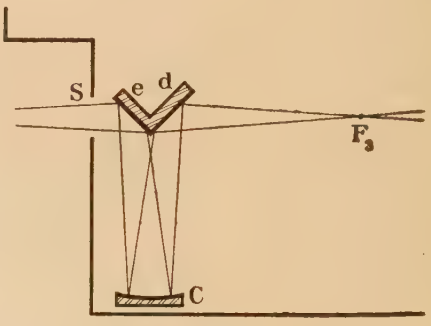


Fig. 4. — Echelle 0,11

3°) Faisceau nettement convergent. Le miroir sphérique concave C de 225 mm de longueur focale permet d'obtenir de la fente F_2 ou F_3 une image sensiblement diminuée (grandissement 0,8) et située à environ 14 cm de la fenêtre de sortie S, c'est-à-dire, à l'emplacement habituel du disque portant les cristaux.

Dans l'utilisation avec prisme, il suffit d'adjoindre à C le miroir plan e pour obtenir ce résultat (fig. 1) ; dans l'utilisation avec réseau, il faut en plus de e un autre miroir plan d (fig. 4) ; à l'exception de C, toutes les pièces du condenseur sont mobiles.

Il est enfin possible d'obtenir un faisceau fortement convergent en ajoutant au dispositif précédent, hors du bloc condenseur, un microscope infrarouge du type de Cassegrain.

Les blocs II et III s'ouvrent entièrement à leur partie supérieure, l'étanchéité étant assurée par des joints souples. A l'entrée et à la sortie, deux fenêtres, soit en NaCl soit en KBr, permettent le passage du faisceau. On peut ainsi assurer, à l'intérieur des blocs, une circulation d'air sec et débarrassé de gaz carbonique ou de tout autre gaz.

Le polariseur vient se placer soit immédiatement après la fenêtre de sortie S soit après F_3 ; l'analyseur, éventuellement, à la suite du bloc à cristaux.

Un interféromètre pourra être placé aussi après la fenêtre S.

d) **Bloc récepteur**

Le faisceau divergent ou parallèle transmis ou réfléchi par la substance étudiée, est finalement concentré sur le récepteur ce qui nécessite un système assez fortement convergent étant données les dimensions réduites de la cible.

Nous disposons de récepteurs sélectifs, cellules au sulfure et au tellurure de plomb et non sélectifs, pile Perkin-Elmer, récepteurs pneumatiques de Golay. Chacun est muni de son modulateur du faisceau placé, soit en F_1, soit en I_2, et de son amplificateur et redresseur accordé sur la fréquence et, généralement, sur la phase de la modulation.

Un millivoltmètre enregistreur reçoit le signal final.

Remarquons qu'à sensibilité égale un récepteur à cible relativement large (Golay, cellule) est bien plus avantageux pour de nombreuses mesures (en particulier, mesure des intensités) qu'un récepteur à cible très étroite.

L'ensemble de l'appareil, dont la rigidité est assurée par un socle fortement nervuré, est placé sur une table très massive, dans une cave où la température très peu variable peut être facilement stabilisée.

C. — MÉCANISMES

Ces mécanismes ont été étudiés de manière à donner une grande souplesse dans l'utilisation de l'appareil ; d'où le choix de trois vitesses d'exploration du spectre, et de trois possibilités de mesures allant du simple au quadruple faisceau.

a) Mécanisme d'exploration du spectre

Un axe, monté sur roulements à billes, supporte la plate-forme principale et, traversant le socle de l'appareil, la rend solidaire d'un levier placé en dessous (fig. 5). L'exploration du spectre est ainsi

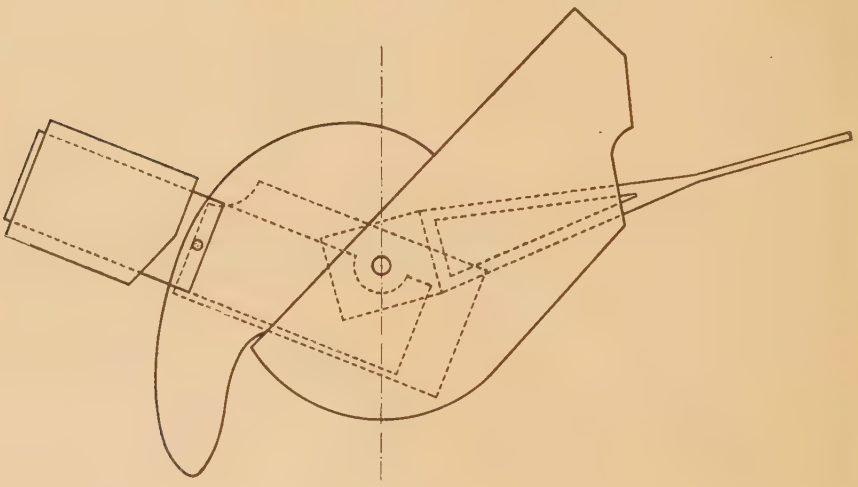


Fig. 5. — Plate-forme tournante. Echelle 0,18.

commandée par le déplacement de l'extrémité du levier qui s'appuie constamment (fig. 6) sur une butée du chariot C pouvant se déplacer sans tourner le long d'une vis V, parfaitement travaillée, au pas de 1 mm. La rotation de cette vis, repérée par un compte-tours, est obtenue, à partir d'un moteur M, par l'intermédiaire d'un réducteur de vitesse R et de deux jeux de trois pignons D_1 et D_2. Tandis que les pignons D_2 sont calés sur l'axe de la vis V, les pignons D_1, solidaires de l'axe lent du réducteur R, peuvent coulisser sur cet axe et prendre trois positions voisines correspondant aux trois vitesses d'exploration du spectre.

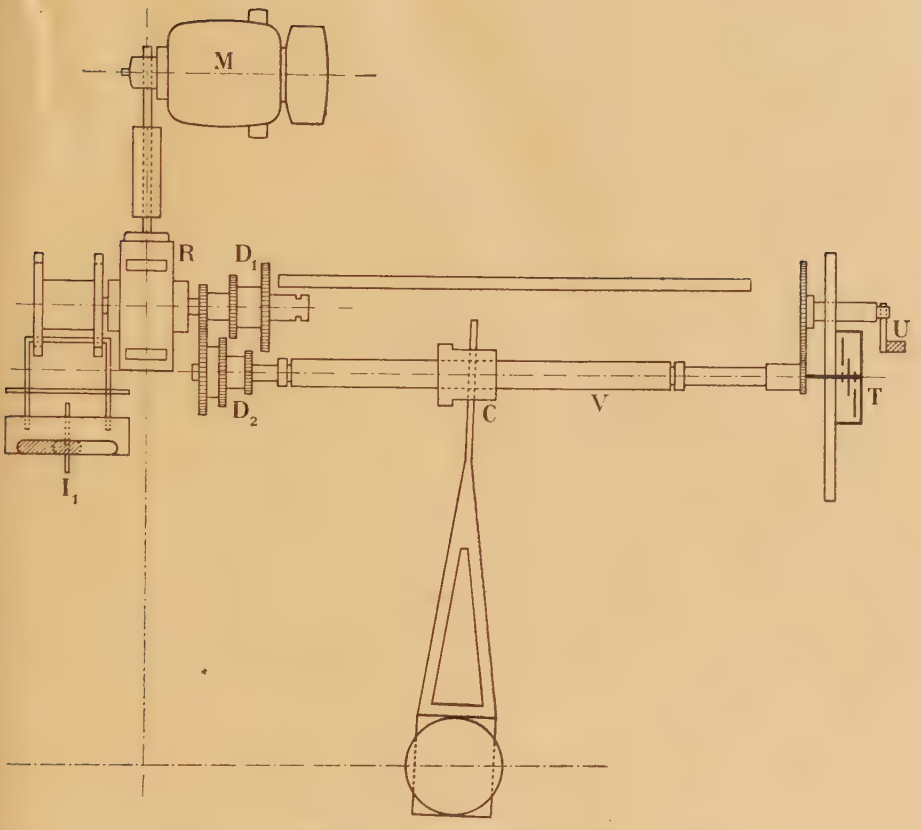


Fig. 6. — Mécanisme d'entraînement du levier.
Échelle 0,16.

Ce système a ceci de particulier, que, alors que les pignons D_2 sont normaux, les pignons D_1, eux, ne possèdent chacun qu'une ou un petit nombre de dents. Ainsi, dans l'exploration normale du spectre, les pignons D_1 tournant d'un mouvement continu, quand l'engrènement se produit, D_2 tourne de 1/78e, 1/28e ou 1/4 de tour, selon la vitesse choisie, et, reste ensuite immobile pendant le reste du tour de D_1, ce qui laisse la longueur d'onde constante pendant un intervalle de temps suffisant pour permettre d'effectuer quatre mesures différentes.

De plus, si on arrête le moteur M, lorsqu'il n'y a pas de dent D_1 engrenée, la vis d'entraînement est débrayée, ce qui permet, soit de revenir rapidement en arrière à l'aide de la manivelle U, soit de dégrossir rapidement l'étude d'un spectre en commandant manuellement le système ;

Un dispositif de topage, fermant un contact électrique tous les dix tours de D_1, dont tous les dix changements de longueur d'onde, inscrit un repère sur le papier d'enregistrement et peut aussi commander un changement de la nature des mesures comme nous allons le voir ci-après.

b) **Mécanisme de commande des mesures**

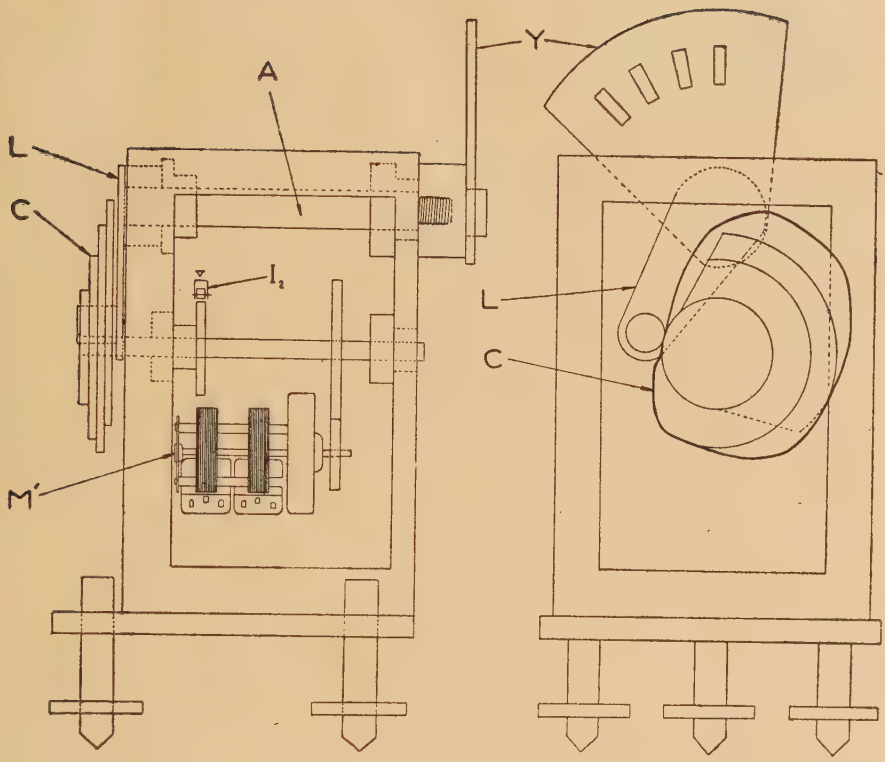
On profite du temps d'arrêt sur chaque longueur d'onde pour effectuer quatre mesures successives.

A cet effet, on dispose d'un secteur porte-cristaux Y (fig. 7) qui, par des rotations intermittentes de $+15^o$, $+15^o$; $+15^o$ et -45^o, peut amener successivement sur le faisceau quatre échantillons différents qui, pour un spectre de réflexion, pourront être trois cristaux à étudier et un miroir de référence. Ce résultat est obtenu à l'aide du dispositif automatique suivant :

Le secteur Y est monté sur un axe A qui le rend solidaire d'un levier L dont l'extrémité s'appuie constamment, par l'intermédiaire d'un galet, sur une came C. Cette came, qui définit ainsi la position angulaire de Y, comporte quatre portions de cercles de rayons différents, sur lesquelles se produisent les arrêts, décalées d'environ 90^o et reliées entr'elles par des courbes régulières. La commande de cette came se fait électriquement, à partir du mécanisme d'exploration du spectre, et de la façon suivante :

Sur le même axe que D_1 (fig. 6), c'est-à-dire sur l'axe lent du réducteur R sont calées deux cames qui commandent un inverseur à mercure I_1 de telle façon qu'il bascule à chaque 1/4 de tour de D_1. L'axe de la came C porte une deuxième came qui manœuvre un inverseur I_2 chaque fois que le galet arrive sur une portion circulaire. Un petit moteur frein M' entraîne la came C et est alimenté sous une tension alternative de 127 volts, par l'intermédiaire des inverseurs I_1 et I_2 comme représenté sur la fig. 8. Dans ces conditions, lorsque I_1 se trouve dans la position f et I_2 dans la position g, le moteur M' est alimenté et entraîne C jusqu'à ce que, celle-ci ayant tourné de 1/4 de tour, l'inverseur I_2 passe à la position g', ce qui a pour effet d'arrêter le moteur. Cet arrêt dure le temps que met l'axe D_1 à terminer son 1/4 de tour, après quoi, l'inverseur I_1 passant en f', la came C se remet en marche, comme précédemment.

La durée de l'arrêt, sur chaque position est imposée par le temps de réponse de l'ensemble récepteur-enregistreur. Cette durée dépend de l'intervalle de temps séparant deux basculements consécutifs de l'inverseur I_1 calé sur l'axe lent du réducteur, donc de la vitesse du moteur d'entraînement M qu'il suffit d'ajuster à la valeur désirée. (M est un moteur universel à excitation séparée et sa vitesse se règle



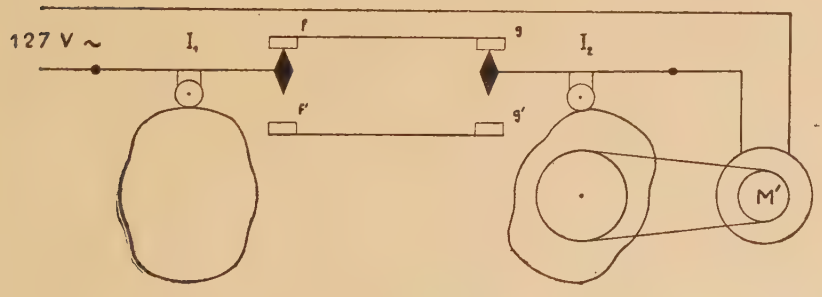


Fig. 7 (*en haut*) et Fig. 8 (*en bas*)

en faisant varier la tension d'alimentation de l'induit.) La durée du passage d'une position à une autre dépend de M' et vaut environ une seconde.

Ces mécanismes peuvent être utilisés de différentes façons, permettant trois possibilités d'utilisation du spectromètre :

1°) Simple faisceau : pour l'exploration rapide d'un spectre une seule mesure suffit. Le secteur Y reste alors immobile, dans la position voulue, ce qui s'obtient en coupant l'alimentation de M', et le moteur M est réglé à sa vitesse maximum.

2°) Quadruple faisceau tous les tops : pour l'étude approfondie d'un spectre assez lentement variable, il suffit d'effectuer les quatre mesures pour chaque top de l'enregistrement en utilisant le dispositif de topage, fonctionnent tous les dix changements de longueur d'onde, pour établir l'alimentation du moteur M' et, simultanément, ralentir M. On obtient ainsi un spectre continu entre deux tops, obtenu à vitesse maximum de M, et, sur chaque top, les quatre mesures différentes à vitesse réduite.

3°) Quadruple faisceau en permanence : pour l'étude approfondie d'un spectre rapidement variable, il est nécessaire d'effectuer les quatre mesures à chaque changement de longueur d'onde.

Pour cela, le moteur M' est constamment alimenté et le moteur M tourne à vitesse réduite pendant tout l'enregistrement du spectre.

Le mécanisme d'entraînement du secteur Y est monté sur un socle relié par un câble électrique souple au reste de l'appareil ce qui lui permet de prendre n'importe quelle position par rapport au faisceau.

La came C, ayant été réalisée à partir d'un empilement de quatre disques travaillés au tour, la précision de chaque arrêt du secteur Y est très largement suffisante.

Nous avons également utilisé un dispositif semblable décrit dans un de nos articles [5] mais, utilisant à la place du secteur Y un disque qui subit des rotations intermittentes de même sens égales chaque fois, à 1/4 de tour. Nous l'avons momentanément laissé de côté car la vitesse angulaire plus grande de ce disque perturbait le récepteur.

Un butoir d'arrêt automatique, commandé par le chariot d'entraînement du levier, ouvre tous les circuits (moteur, amplificateur, enregistreur et source) ; on fixe ainsi à n'importe quelle valeur choisie à l'avance les limites spectrales de l'essai en cours.

D. — ACCESSOIRES ANNEXES

Outre les habituels miroirs plans et concaves propres à chaque montage particulier, le spectromètre peut être équipé des accessoires suivants :

a) Polariseurs par transmission

Nous utilisons des polariseurs à lames de sélénium construits au laboratoire par M. DUVERNEY [12] ; la polarisation obtenue peut être considérée comme totale.

b) Microscope infrarouge

Afin de pouvoir concentrer fortement la lumière sur des échantillons de petites dimensions, nous avons construit, avec l'aide de M. ALBY, un « microscope infrarouge » du type de Cassegrain. Ce microscope utilise quatre miroirs sphériques disposés symétriquement selon un montage analogue à celui indiqué par R.D.B. FRASER [13].

c) Chambre à basse température

Nous avons réalisé avec l'aide de M. CADÈNE, un dispositif, déjà décrit dans un précédent article [14] et qui, inspiré de ceux adoptés par L. BOUTTIER [15] et Mme WEIL-MARCHAND [16] permet de refroidir et de maintenir les substances étudiées à n'importe quelle température, au choix, jusque vers —180°C.

Les frigories nécessaires au refroidissement de la chambre sont fournies par l'ébullition d'air liquide et par le réchauffement de ses vapeurs. Une pompe à palettes aspire cet air sous forme liquide puis gazeuse et le fait circuler à l'intérieur des parois de la chambre.

La mesure de la température se fait à l'aide d'un couple thermoélectrique dont on mesure la force électromotrice par une méthode d'opposition. L'appareil de zéro est un galvanomètre dont le spot vient éclairer une cellule photoélectrique lorsque l'équilibre du pont est détruit par réchauffement de l'enceinte. Cette cellule commande alors, par l'intermédiaire d'un thyratron, un relai qui contrôle la mise en marche de la pompe.

Description de la chambre froide : cette chambre, de forme cylindrique, est représentée en coupe sur la figure 9. Elle vient se placer autour du secteur porte-cristaux Y sans gêner sa rotation. Ses parois en cuivre font corps avec un serpentin S parcouru par les vapeurs d'air liquide. Deux fenêtres interchangeables F sont fixées, l'une à la boîte, l'autre à son couvercle, par l'intermédiaire d'assemblages A en téflon (polytétrafluoréthylène). Cette substance isolante constitue également l'extrémité de l'axe du secteur à cristaux. Pour les mesures de réflexion nous n'utilisons qu'une seule des deux fenêtres qui est alors traversée deux fois par le faisceau.

L'isolation thermique de l'ensemble est obtenue à l'aide d'une paroi très épaisse I en polystyrène expansé.

Le fluide réfrigérant ne traversant pas la chambre, celle-ci n'a pas besoin d'être très étanche.

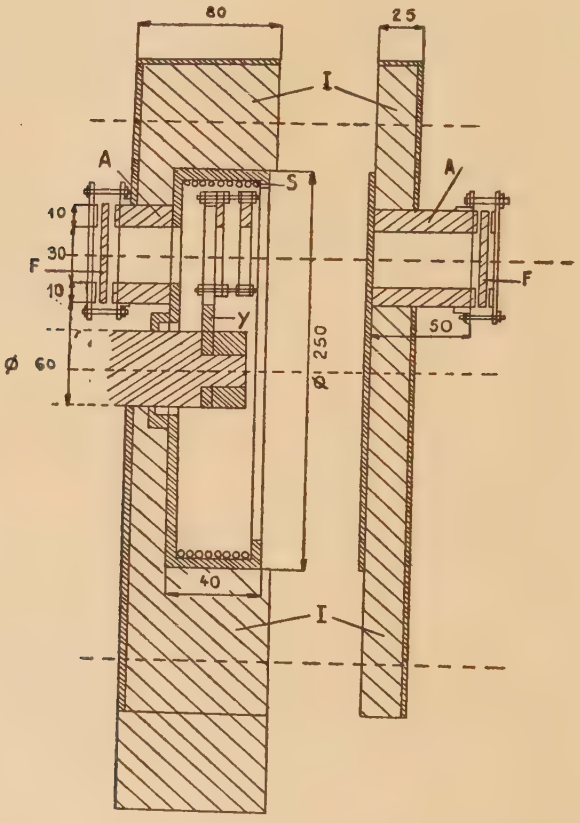


Fig. 9. — **Coupe de la chambre à basse température**
Cotes données en millimètres. I = isolant.

Malgré les dimensions importantes de cette enceinte et la nécessité de réchauffer les fenêtres pour éviter tout givrage, nous avons pu atteindre la température de —160°C.

Le dispositif de régulation automatique permet de stabiliser la température à plus ou moins un degré près. Cette stabilisation nous a jusqu'à présent suffi pour les mesures que nous avons eu à effectuer. Il serait d'ailleurs relativement facile de l'améliorer en prévoyant un réglage fin de l'aspiration au lieu d'une commande par tout ou rien.

CHAPITRE II

ÉTUDE CRITIQUE DES PROPRIÉTÉS DE L'APPAREIL

Nous avons vu que le spectromètre peut être équipé de systèmes dispersifs de caractéristiques très différentes. Tout en justifiant les dispositions optiques adoptées, nous montrerons ici comment le choix du système dispersif résulte de considérations de luminosité, de résolution et d'étendue spectrale qu'il convient d'adapter à chaque cas particulier.

A. — RÉSOLUTION ET LUMINOSITÉ

On peut représenter, avec une bonne approximation, le flux lumineux reçu par le récepteur du spectromètre par la formule suivante (voir par exemple : [17], [18] et [19]) :

$$\Phi \simeq \frac{T\, E\, S\, \beta\, \alpha_1\, \alpha_2}{D_2} \qquad \text{(II-1)}$$

où T représente le facteur de transmission de l'ensemble du spectromètre dans l'intervalle spectral reçu par le récepteur, E le pouvoir émissif moyen de la source à émission continue dans ce même intervalle spectral, S l'aire de la section droite du faisceau, à l'entrée, limité par le miroir collimateur ou par le système dispersif, β la hauteur angulaire commune des fentes, α_1 la largeur angulaire de la fente d'entrée, α_2 la largeur angulaire de la fente de sortie, D_2 la dispersion angulaire $\delta i_2/\delta\lambda$ à la sortie.

Du fait que pour une valeur donnée du pouvoir de résolution, le flux maximum est obtenu lorsque les largeurs spectrales α_1/D_1 à l'entrée et α_2/D_2 à la sortie sont égales, nous réglons généralement la largeur des fentes de façon à satisfaire à cette égalité. Nous pouvons alors écrire la formule précédente sous la forme :

$$\Phi \simeq \frac{T\ E\ S\ \beta\ \alpha_1^2}{D_1} \qquad \text{(II-2)}$$

Pour les largeurs et hauteurs de fentes que nous utilisons généralement, nous pouvons négliger, en première approximation, l'effet des aberrations, d'ailleurs réduites par l'emploi de miroirs paraboliques décentrés, et de la diffraction. Le pouvoir de résolution pratique, tel qu'il est défini habituellement [19], $R = \lambda/d\lambda$ est alors :

$$R = \frac{\lambda D_2}{\alpha_2} = \frac{\lambda D_1}{\alpha_1} \qquad \text{(II-3)}$$

En combinant les relations (II-2) et (II-3), on obtient :

$$R^2 = \frac{\lambda^2\ T\ E\ S\ \beta}{\Phi} D_1 \qquad \text{(II-4)}$$

On voit donc que, si on opère à flux I constant par élargissement convenable des fentes, le pouvoir de résolution R est proportionnel à D_1.

Si l'on s'en tient à l'examen de cette formule (II-4), on voit alors, comme l'a souligné JACQUINOT [19], que, du point de vue de la luminosité et du pouvoir de résolution, on a tout intérêt à utiliser le système le plus dispersif possible.

Cependant il faut remarquer :

1°) Qu'il n'est pas toujours possible d'élargir les fentes (ainsi lorsque nous utilisons comme récepteur une pile Perkin-Elmer, dont la cible a pour dimension 0,2 × 2 mm, à la suite d'un condenseur dont le grandissement total est de 1/5, il n'est pas profitable d'agrandir la fente de sortie au delà d'une largeur de 1 mm et d'une hauteur de 10 mm) ;

2°) Que d'après sa formule de définition, le pouvoir de résolution est inversement proportionnel à l'étendue spectrale et qu'il est souvent utile de pouvoir étudier rapidement et, sans discontinuité, une région spectrale étendue avec une dispersion relativement faible.

C'est pourquoi l'appareil décrit a été prévu avec plusieurs systèmes de dispersions assez différentes, facilement interchangeables.

B. — UTILISATION DES PRISMES

La disposition de Wadsworth, utilisée pour les prismes, présente, sur celle de Littrov, l'avantage d'éliminer une plus grande partie de la lumière diffusée par les faces du prisme.

Le triple passage de la lumière à travers les prismes est obtenu, ainsi que nous l'avons indiqué, à l'aide des miroirs rectangulaires d'arêtes I_1 et I_2 (fig. 10) situées respectivement dans le plan de la fente d'entrée F_1 et dans celui de la fente de sortie F_2.

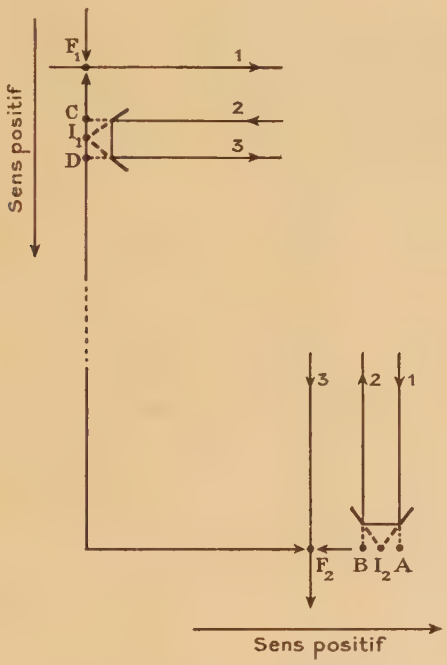


FIG. 10
Schéma du triple passage dans le prisme.

Le chemin qui doit être suivi par une certaine radiation λ pour qu'elle parvienne modulée au récepteur, est schématisé sur cette figure 10 ; les images successives de la fente F_1 données par le spectromètre et par les miroirs de renvoi se forment en A, B, C, D et F_2. Cherchons à quelle condition il peut en être ainsi.

Lors du premier passage, la radiation λ, partie de F_1, arrive (virtuellement) en A après avoir traversé le prisme sous l'angle d'incidence i_1 à l'entrée et i_2 à la sortie.

On a une certaine relation $\lambda = f(i_1, i_2)$ qui, par dérivation, donne :

$$d\lambda = \frac{\partial\lambda}{\partial i_1} di_1 + \frac{\partial\lambda}{\partial i_2} di_2 = \frac{di_1}{D_1} + \frac{di_2}{D_2},$$

en désignant, comme précédemment, par D_1 et D_2 les dispersions angulaires $\partial i/\partial\lambda$ à l'entrée et à la sortie.

Puisque nous étudions le chemin suivi par une seule radiation λ, $d\lambda = 0$, ce qui entraîne :

$$di_1/di_2 = -D_1/D_2$$

Appliquons cette dernière relation au 2e et au 3e passage.

Le nombre de réflexions à travers le spectromètre, équipé du prisme, étant impair, il sera nécessaire de compter les segments algébriques positivement dans le sens F_1D pour le plan F_1 et positivement dans le sens F_2A pour le plan F_2.

Lors du deuxième passage :

$$di_2 = -\frac{\overline{BA}}{f} \text{ et } di_1 = \frac{\overline{F_1C}}{f}$$ (f étant la longueur focale commune des miroirs paraboliques.)

d'où :

$$\overline{F_1C} / \overline{BA} = D_1/D_2$$

Lors du troisième et dernier passage :

$$di_2 = -\frac{\overrightarrow{F_2A}}{f} \text{ et } di_1 = \frac{\overrightarrow{F_1D}}{f}$$

d'où :

$$\overline{F_1D} / \overline{F_2A} = D_1/D_2$$

Donc en définitive on doit avoir :

$$\overline{F_1C} / \overline{BA} = \overline{F_1D} / \overline{F_2A} = D_1/D_2$$

pour que le triple passage se produise.

Les prismes étant réglés en simple passage, au minimum de déviation pour toutes les radiations, dans le triple passage i_1 et i_2 sont très voisins et D_1 et D_2 le sont encore davantage. D'où pratiquement :

$$\overline{F_1C} = \overline{BA} \text{ et } \overline{F_1D} = \overline{F_2A},$$

relations indépendantes de la longueur d'onde et du prisme utilisé.

Le dispositif de triple passage décrit ne peut donc s'appliquer qu'aux systèmes dispersifs pour lesquels le rapport D_1/D_2 reste constant ce qui n'est pas le cas des réseaux en montage de Finkelstein.

Nous avons utilisé des miroirs rectangulaires identiques et de petites dimensions ce qui nous a permis d'avoir :

$$\overline{F_2I_2} = \overline{F_1I_1} = 7{,}5 \text{ mm}$$

et, par suite :

$$\overline{F_1C} = \overline{BA} = \overline{CD} = \overline{F_2B} = 10 \text{ mm}.$$

De cette façon-là, les angles varient peu en passant du simple au triple passage et nous avons pu constater que les aberrations des miroirs sont pratiquement aussi bien corrigées dans un cas que dans l'autre. Par contre, nous n'avons pu éviter que la courbure de l'image finale de la fente d'entrée soit multipliée par 3 lorsqu'on passe du simple au triple passage. Cette courbure réduit la résolution de façon sensible dans le cas de fentes fines et hautes mais, comme pratiquement nous utilisons très souvent des fentes relativement larges et assez fortement réduites, en hauteur de façon à éviter la diaphragmation par le cristal étudié, cet effet a alors moins d'importance.

Nous avons collé les miroirs rectangulaires sur leur monture de façon que leur arête soit virtuelle, ce qui nous a permis de placer cette arête rigoureusement dans le plan des fentes.

Le triple passage de la lumière à travers le prisme, outre qu'il permet de tripler la dispersion, présente le très gros avantage de réduire, dans de grandes proportions, le pourcentage de lumière parasite, modulée, parvenant au récepteur. Le rupteur du faisceau, ne module plus en effet les radiations parvenant directement sur la fente de sortie F_2, mais seulement celles qui y parviennent après s'être réfléchies sur les miroirs de renvoi d'arête I_2.

C. — UTILISATION DES RÉSEAUX

La disposition de Finkelstein adoptée pour les réseaux (fig. 2) permet de les faire travailler au « Blaze » pour toutes les radiations.

Pour discuter de la luminosité de ce montage et pour la comparer à celle du montage de Littrov, fréquemment utilisé, nous considérerons la formule (II-4) écrite sous la forme :

$$\Phi = \frac{E \beta \lambda^2}{R^2} \cdot T S D_1$$

La quantité (TSD_1) est donc caractéristique de la luminosité, à pouvoir de résolution constant, du montage adopté comme l'a fait remarquer P. JACQUINOT [19].

Nous désignerons l'angle d'incidence sur le plan de base du réseau par i_1, l'angle d'émergence par i_2, l'angle de blaze par φ et l'angle de déviation, par $\gamma = i_2 - i_1$, tous ces angles étant comptés positivement dans le même sens comme indiqué sur la fig. 11.

FIG. 11
Notations utilisées pour les réseaux.

Si le réseau ne diaphragme pas, S, aire de la section droite du faisceau, est déterminée par le miroir collimateur et reste par suite constante. C'est ce qui se passe généralement dans notre montage car, d'une part, les angles d'incidence restent faibles et, d'autre part, la largeur des réseaux utilisés est souvent supérieure à celle du miroir collimateur.

La dispersion angulaire $D_1 = \partial i_1 / \partial \lambda$ se déduit de la formule habituelle des réseaux :

$$kn\lambda = \sin i_1 + \sin i_2$$

où k est l'ordre utilisé et n le nombre de traits par unité de longueur.

On a :

$$D_1 = \frac{kn}{\cos i_1} = \frac{\sin i_1 + \sin i_2}{\lambda \cos i_1}$$

En montage de Finkelstein défini par : $\varphi - i_1 = i_2 - \varphi$ nous avons :

$$D_1 = \frac{2 \sin \varphi \cdot \cos (i_1 - \varphi)}{\lambda \cos i_1}$$

et :

$$(i_1 - \varphi) = -\gamma/2$$

Dans notre montage, la déviation γ varie pratiquement de $+16^0$ à environ $+100^0$; la dispersion angulaire D_1 varie, par suite, entre les limites suivantes :

pour $\varphi = 10^0$:

$$\frac{2 \sin \varphi}{\lambda} = .0{,}99 \geqslant D_1 \geqslant \frac{2 \sin \varphi}{\lambda} . 0{,}84$$

pour $\varphi = 28^0$:

$$\frac{2 \sin \varphi}{\lambda} . 1{,}05 \geqslant D_1 \geqslant \frac{2 \sin \varphi}{\lambda} . 0{,}69$$

En montage de Littrov défini par $i_1 = i_2$, la dispersion est :

$$D_1 = \frac{2 \sin i_1}{\lambda \cos i_1}$$

Dans un tel montage, pratiquement i_1 varie assez peu et reste voisin de φ, par suite, la dispersion D_1 s'écarte peu de sa valeur au blaze :

$$D_1^0 = \frac{2 \sin \varphi}{\lambda \cos \varphi}, \text{ soit :}$$

pour $\varphi = 10^0$:

$$D_1^0 = \frac{2 \sin \varphi}{\lambda} . 1{,}02$$

pour $\varphi = 28^0$:

$$D_1^0 = \frac{2 \sin \varphi}{\lambda} . 1{,}14$$

Par conséquent, la dispersion D_1, intervenant dans la luminosité, est supérieure dans un montage de Littrov à ce qu'elle est dans un montage de Finkelstein, comme l'a fait remarquer P. JACQUINOT [19] mais pour les faibles valeurs de l'incidence i_1 que nous utilisons, la différence est peu sensible.

Si le réseau diaphragmait, en désignant par A sa surface, par suite de la relation $S = A \cos i_1$, la quantité SD_1 s'écrirait :

$$SD_1 = \frac{A}{\lambda} (\sin i_1 + \sin i_2)$$

Cette diaphragmation jouerait en faveur du Littrov pour de faibles valeurs des angles de blaze et de notre montage de Finkelstein pour des valeurs plus élevées : ainsi pour $\varphi = 28^0$, dans notre montage, i_1 varie de $+20^0$ à -22^0 en passant évidemment, par la valeur nulle, tandis que, en Littrov, i_1 resterait voisin de 28^0 ce qui entraînerait une diaphragmation plus importante.

Le coefficient de transmission T (appelé souvent « efficacité » du réseau) est maximum, pour un réseau échelette donné, quand les radiations sont utilisées au blaze, c'est-à-dire pour $(\varphi - i_1) = (i_2 - \varphi)$, et quand la déviation γ est nulle.

En montage de Finkelstein, la première condition est toujours réalisée mais la seconde ne l'est pas.

Dans notre montage, γ variant de $+16^0$ à $+100^0$, il en résulte, lorsque γ croît, une diminution du facteur de transmission T sous l'effet de trois facteurs essentiels :

— La perte de la partie du faisceau incident qui se réfléchit sur la deuxième face des échelons ;

— L'ombre portée des échelons sur le faisceau émergent ;

— L'élargissement et l'aplatissement de la figure de diffraction d'une facette élémentaire lorsque $\cos(\varphi - i_1) = \cos \gamma/2$ diminue et, également, lorsque les échelons diaphragment.

Le profil exact des échelons n'étant pas connu, l'influence de ces différents facteurs ne peut être calculée qu'approximativement. Il est cependant évident que, pour un tel montage, on aura intérêt à utiliser des réseaux ayant un faible angle de blaze. Ce sont d'ailleurs les faibles valeurs des angles de blaze des réseaux commerciaux alors disponibles qui contribuèrent à orienter notre choix vers le montage de Finkelstein.

Dans un montage de Littrov, la déviation γ reste toujours suffisamment faible pour que les différents facteurs, qui affectaient la transmission dans le montage précédent, soient, pratiquement, négligeables ; par contre, la condition du blaze ne sera réalisée que

pour la position particulière définie par $i_1 = \varphi$. Quant on s'écarte de cette position optimum du réseau pour explorer le spectre, le facteur de transmission varie selon une loi connue qui fait intervenir la fonction de diffraction d'une facette élémentaire et la fonction d'interférence entre les vibrations diffractées par les différentes facettes.

La comparaison expérimentale de l'efficacité d'un même réseau utilisé d'une part en montage de Littrov, d'autre part en montage de Finkelstein a été faite dans un travail effectué par M. VEDEL dans le laboratoire de M. le Professeur C. BOUHET [20]. Le réseau étudié avait un angle de blaze de 28° et était surtout utilisé dans les ordres 3 et 4. Les courbes résumant ce travail et qui représentent le facteur de transmission en fonction de la longueur d'onde permettent de constater :

1°) Qu'en s'éloignant d'un maximum vers les courtes longueurs d'ondes, la décroissance est nettement plus rapide en Littrov qu'en Finkelstein ;

2°) Qu'alors que, en montage de Finkelstein, le maximum ne peut être dépassé, ni même tout à fait atteint vers les grandes longueurs d'ondes, il peut l'être très nettement en Littrov ce qui permet de passer d'un ordre à un autre c'est-à-dire d'une courbe descendante à une courbe ascendante.

Ainsi, en Littrov, si on veut explorer une région spectrale assez étendue avec une luminosité convenable il faudra généralement passer d'un ordre à un autre, d'où discontinuité de l'enregistrement et discontinuité de la variation du facteur de transmission qui ira tantôt en diminuant, tantôt en augmentant.

En Finkelstein, il sera par contre généralement possible de rester plus longtemps sur le même ordre avec un facteur de transmission présentant une croissance lente et continue en fonction de la longueur d'onde. Or nous estimons cette propriété très intéressante car elle nous permet de compenser la diminution de brillance de la source. Nous utilisons, en effet, presque toujours nos sources à spectre continu au-delà de leur maximum d'émission, vers les grandes longueurs d'onde. Cette disposition nous dispense, pratiquement de modifier manuellement la largeur des fentes ou le gain de l'amplificatuer pendant l'enregistrement d'un spectre.

En conclusion, le montage de Finkelstein que nous avons adopté nous permet, pratiquement, d'utiliser chaque ordre de réseau dans un domaine spectral relativement étendu, sans discontinuité, et avec un flux presque constant sans modification des largeurs de fentes. Le montage de Littrov, bien que supérieur à certains points de vue, ne nous aurait pas permis d'obtenir ces résultats.

On peut reprocher, à juste titre, au montage de Finkelstein, les difficultés de sa réalisation mécanique. Si ces difficultés ont été effectivement rencontrées dans notre montage, du moins la solution adoptée a-t-elle donné entière satisfaction ; les spectres obtenus sont parfaitement reproductibles.

Ainsi que nous l'avons vu, la séparation des ordres est assurée par un monochromateur à prisme de petit angle, l'image correspondant à l'ordre désiré étant maintenue à l'intérieur de la fente F_3 (fig. 2) par la rotation du miroir M_4. Du fait d'une multiplication importante du mouvement, la came qui commande cette notation peut être réalisée avec une tolérance de quelques millimètres sur son rayon.

Par suite, la construction d'une came est très facile. Le tracé se fait, expérimentalement, directement sur un disque en aluminium mince, qui est ensuite découpé facilement pour constituer la came. De cette façon, tracé et découpage peuvent se faire en moins d'une heure et, par conséquent, la nécessité d'avoir une came pour chaque ordre de réseau, n'est guère ennuyeuse ; nous assemblons, en un ensemble rigide les différentes cames d'un même réseau.

D. — QUELQUES PERFORMANCES OBTENUES

a) **Domaine spectral**

Un large domaine spectral d'utilisation dans de bonnes conditions de résolution nécessite l'emploi de plusieurs prismes ou réseaux. On a vu que la construction de l'appareil permettait de mettre rapidement en place et de façon sûre, l'un quelconque de ces appareils dispersifs ; sa courbe d'étalonnage est tracée une fois pour toutes et d'ailleurs facile à contrôler par quelques repères connus tels que le bandes de la vapeur d'eau.

Les prismes actuellement en service (LiF, NaCl et KBr) permettent d'explorer le spectre, dans de bonnes conditions de résolution et, sans discontinuité, du visible jusque vers 22 microns. Ces prismes sont généralement utilisés en triple passage d'une part pour avoir une résolution convenable, d'autre part pour éliminer complètement la lumière diffusée.

Les quatre réseaux actuellement en service permettent d'explorer le spectre, sans coupures, de 23 μ au visible. Les limites spectrales pratiquement utilisables sur chaque ordre, sont données dans le tableau ci-après :

Réseaux	1	2	3	4
1er ordre	4,4 à 2,57 μ	9 à 5,2 μ	17 à 11 μ	23 à 13,6 μ
2e ordre	2,2 à 1,28 μ	4,5 à 2,6 μ	8,5 à 5,5 μ	11,5 à 6,8 μ
3e ordre	1,47 à 0,86 μ	3 à 1,75 μ	5,66 à 3,7 μ	7,7 à 4,5 μ
4e ordre	1,1 à 0,64 μ	2,25 à 1,3 μ	4,25 à 2,8 μ	5,7 à 3,4 μ

A ce sujet, il faut remarquer que les longueurs d'ondes, réellement obtenues, sont généralement supérieures à celles que l'on calcule en introduisant dans la formule habituelle des réseaux la valeur de l'angle de blaze annoncée par le constructeur.

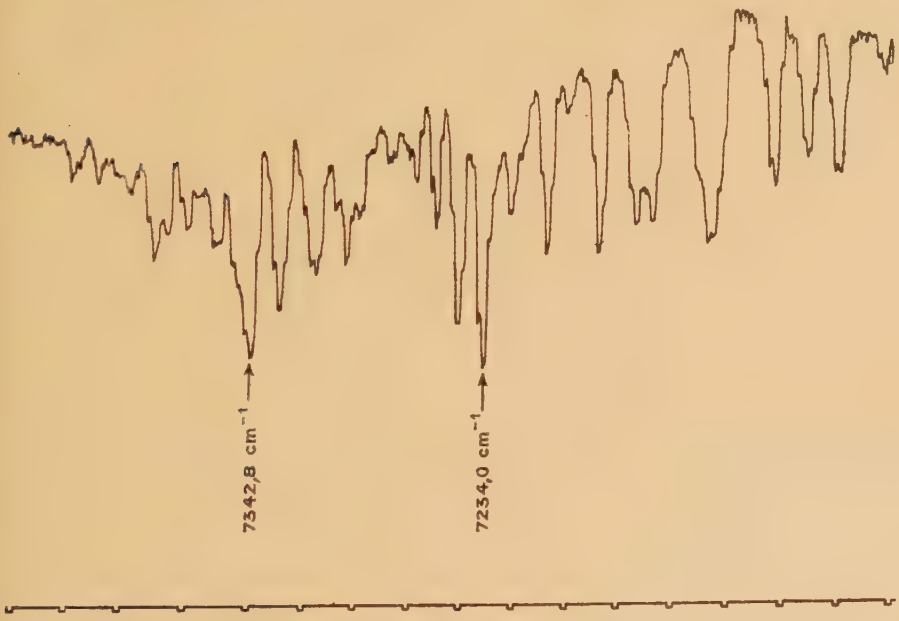


FIG. 12. — Bande de 1,4 μ de la vapeur d'eau atmosphérique, obtenue dans le troisième ordre de réseau de « blaze » 4,5 μ, vitesse 3.

Nous donnons à titre d'exemple des limites spectrales actuelles :

1°) L'analyse de la bande de 1,4 μ de la vapeur d'eau (fig. 12) obtenue avec le troisième ordre du réseau 1.

2°) Des bandes du spectre de rotation de la vapeur d'eau au delà de 16 μ, obtenues avec le prisme de KBr en triple passage (fig. 13).

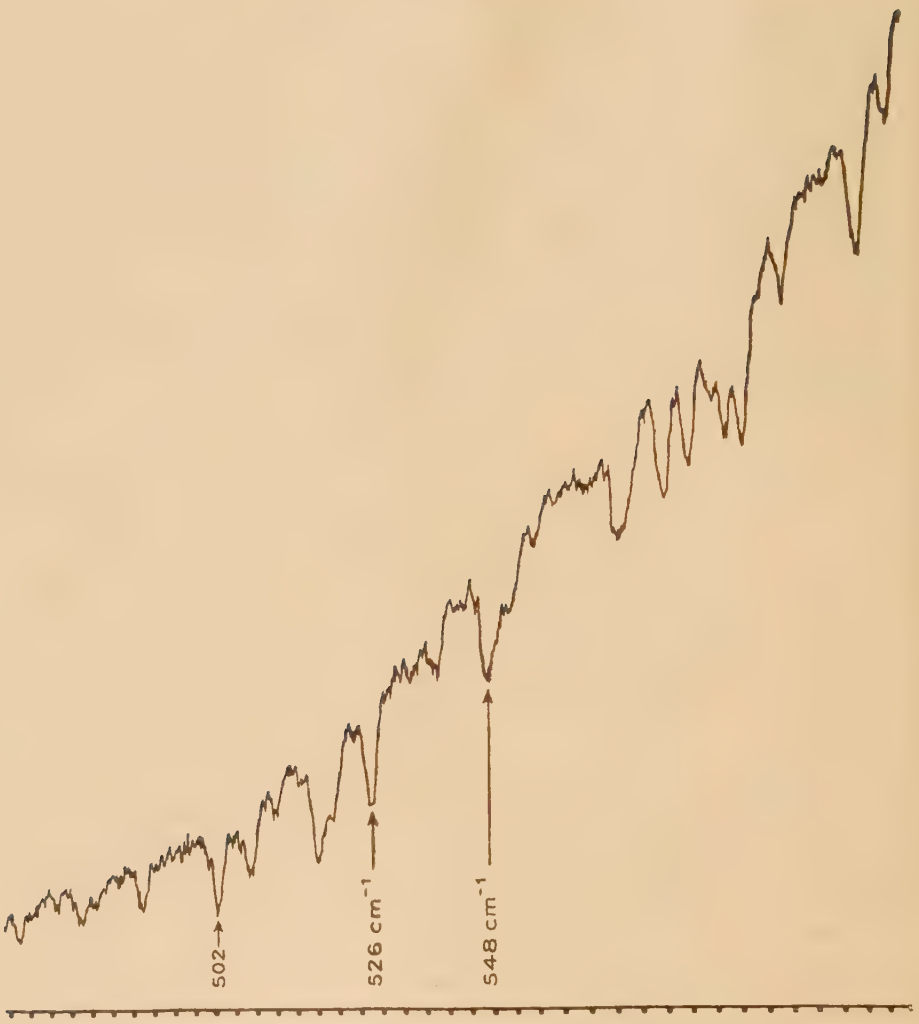


FIG. 13. — Bandes de rotation de la vapeur d'eau atmosphérique entre 15,6 et 21 μ. Prisme en KBr, triple passage, vitesse 1.

b) Résolution

Il nous a paru très utile de pouvoir adopter, très rapidement, la résolution de l'appareil à chaque problème particulier. Nous avons vu comment ce résultat a été obtenu par un échange rapide et fidèle de différentes pièces optiques.

Il sera ainsi possible, par exemple, pour une étude systématique d'un problème infrarouge, d'abord de distinguer et de classer différentes bandes dans un domaine spectral étendu en se servant de prismes et ensuite d'analyser le détail d'une bande particulière en se servant de réseaux utilisés au besoin dans un ordre élevé. Il sera même possible éventuellement, d'accroître encore la résolution en plaçant un interféromètre à la sortie de l'appareil.

A titre d'exemple, nous donnons ici l'analyse « progressive » de la bande de 1,87 μ de la vapeur d'eau atmosphérique :

1) Avec le prisme de LiF en triple passage (fig. 14) :

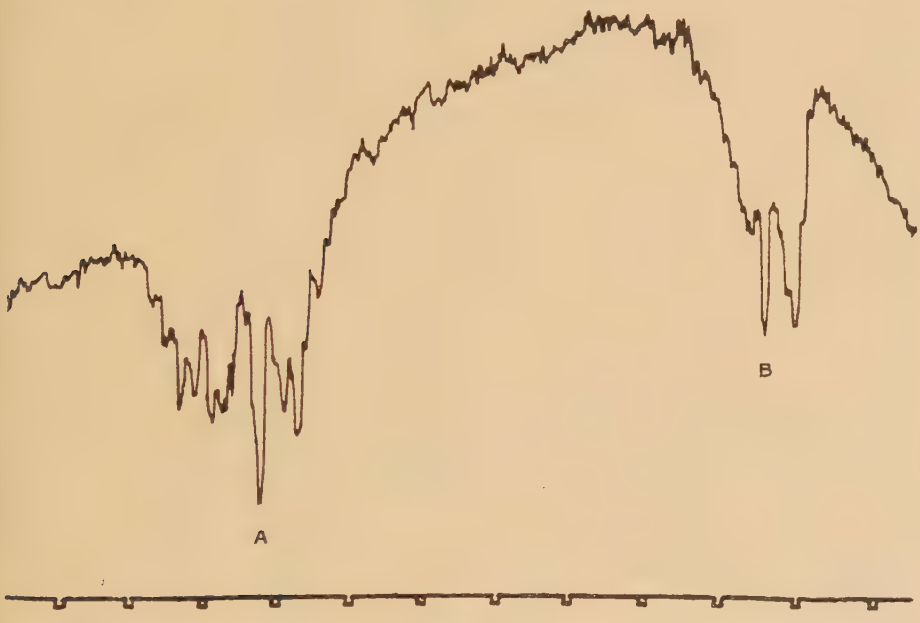


FIG. 14

Bandes de 1,87 μ (A) et de 1,4 μ (B) de la vapeur d'eau atmosphérique. Prisme en LiF, triple passage, vitesse 1.

2) Avec le réseau de « Blaze » à 4,5 μ dans le deuxième ordre avec la grande vitesse d'exploration (fig. 15) : la structure fine est déjà fort détaillée ;

3) Une petite région de cette courbe, comprise entre les traits P, Q de la figure précédente, analysée avec le réseau de « Blaze » à 9 μ dans le quatrième ordre, mais avec des fentes plus fines et la petite vitesse d'exploration (fig. 16). « L'effet de loupe » fait apparaître de nouvelles bandes et des détails parfaitement reproductibles ; certains d'entre eux ne sont séparés que par 0,2 cm^{-1}.

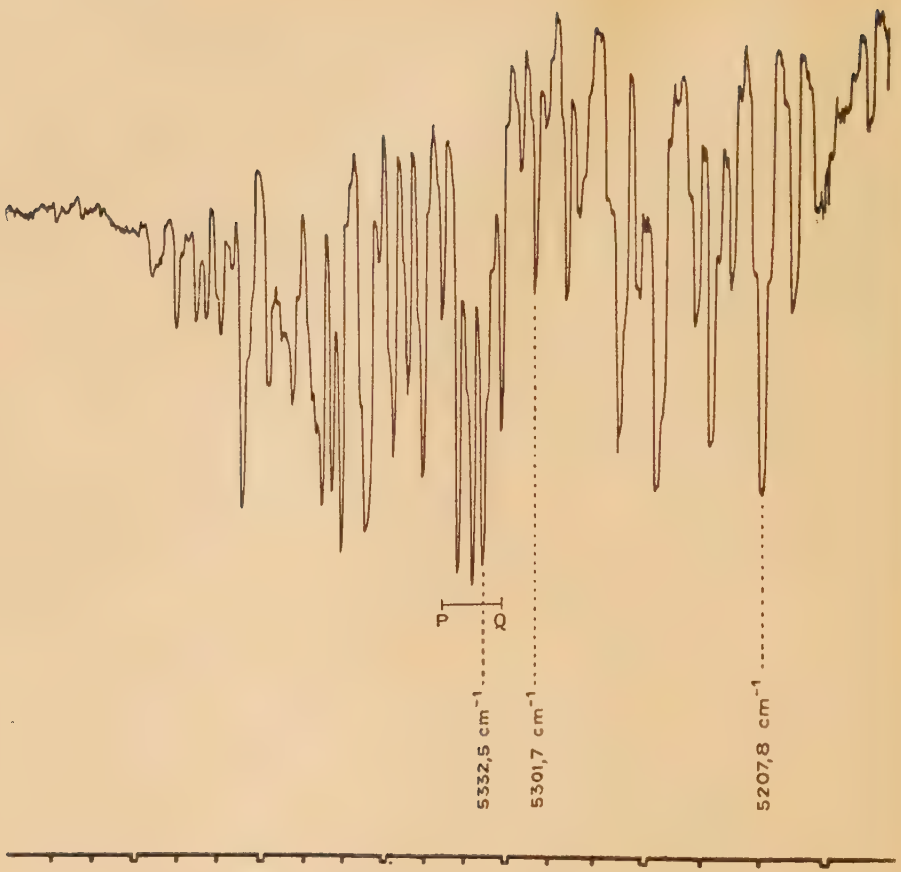


FIG. 15. — Bande de 1,87 μ de la vapeur d'eau atmosphérique.
Réseau de « blaze » à 4,5 μ, deuxième ordre, vitesse 3.

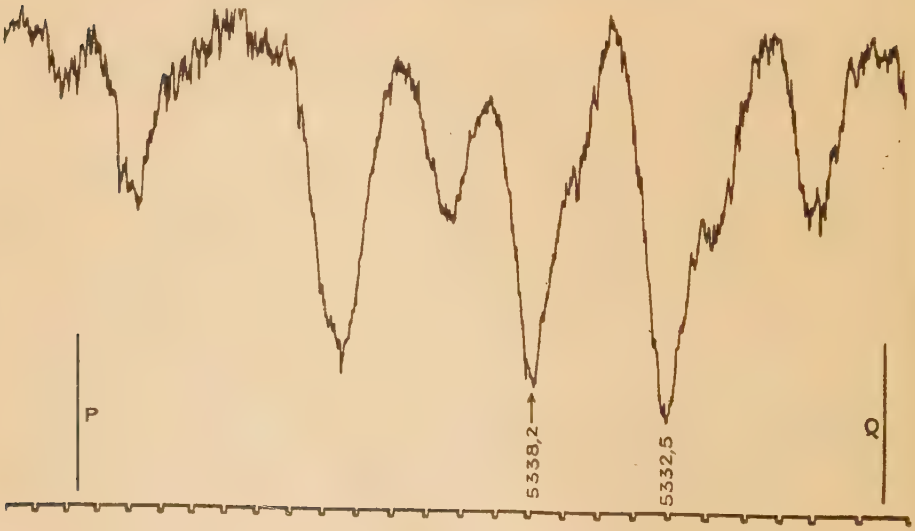


FIG. 16. — Bande de 1,87 μ de la vapeur d'eau atmosphérique.
Réseau de « blaze » à 9 μ, quatrième ordre, vitesse 1.

La figure 17 montre la structure fine de la bande de 14,9 μ du gaz carbonique atmosphérique (réseau de « Blaze » à 17 μ premier ordre).

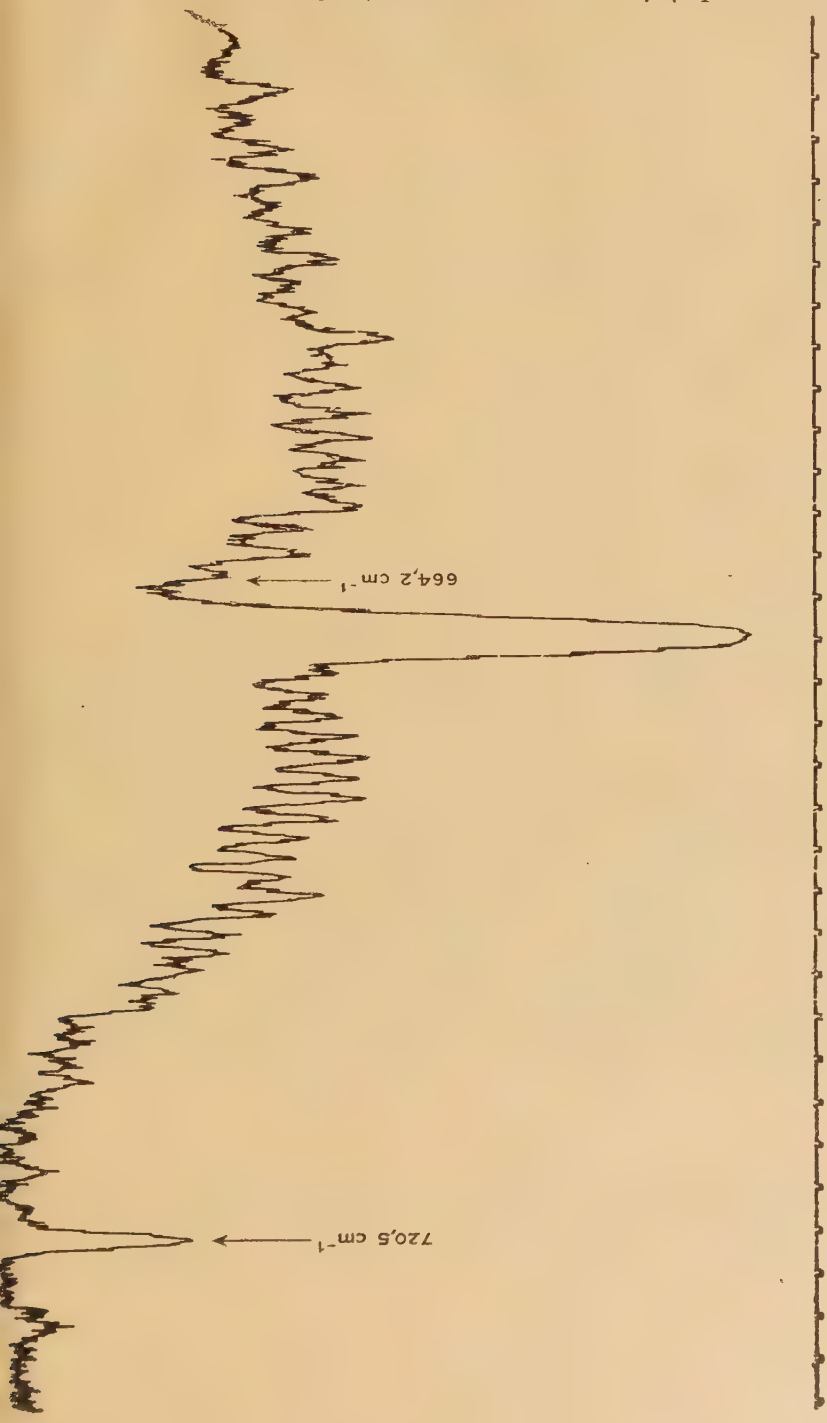


FIG. 17
Structure fine de la bande de 14,9 μ du gaz carbonique atmosphérique.
Réseau de « blaze » à 17 μ, premier ordre, vitesse 3.

La lumière diffusée s'est montrée inférieure au minimum mesurable dans le cas des prismes en triple passage, jusque vers 20 μ.

Par contre, elle devient notable (5 à 10 %) avec les réseaux, au delà de 14 μ. Il est cependant possible d'en tenir compte en utilisant, par exemple, une lame de fluorine qui ne laisse pratiquement passer que la lumière parasite.

c) **Souplesse d'utilisation**

A titre d'exemple, nous donnons (fig. 18) un spectre cannelé de biréfringence obtenu au lumière parallèle.

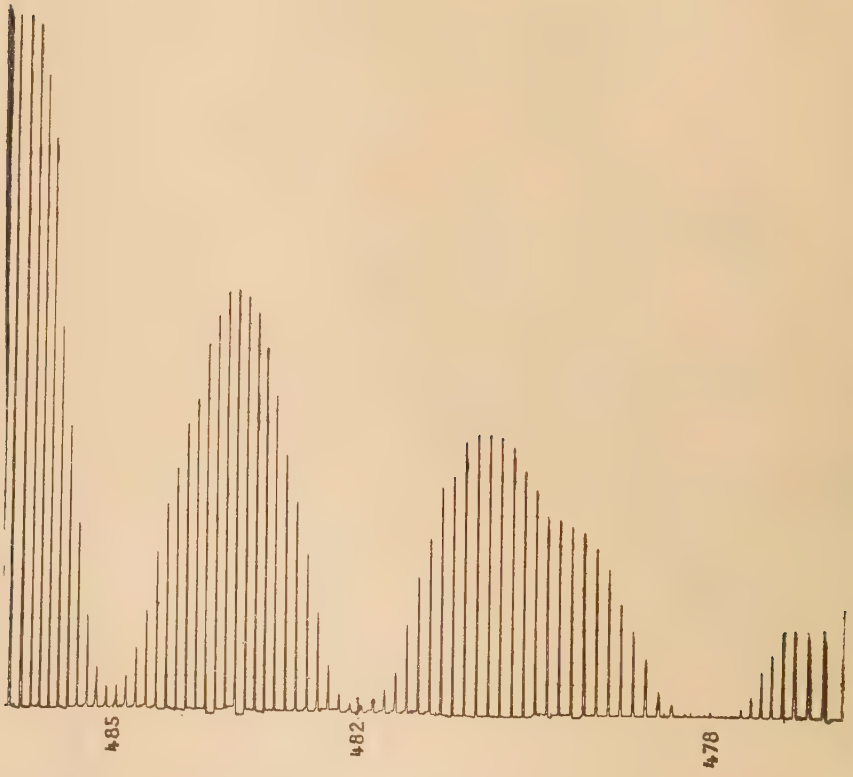


FIG. 18. — Spectre cannelé de biréfringence d'une lame de quartz taillée parallèlement à l'axe, épaisseur 0,5 mm. Prisme de LiF, simple passage. Fentes du spectromètre ouvertes à 0,04 mm. Récepteur : cellule au sulfure de plomb. Amplificateur : gain 6. Moteur d'entraînement : vitesse 3.

Les enregistrements des fig. 12 à 17 sont des exemples d'utilisation de l'appareil en simple faisceau, tandis que ceux des fig. 18 et 19 sont obtenus en quadruple faisceau à chaque longueur d'onde et celui de la fig. 20 en quadruple faisceau tous les tops.

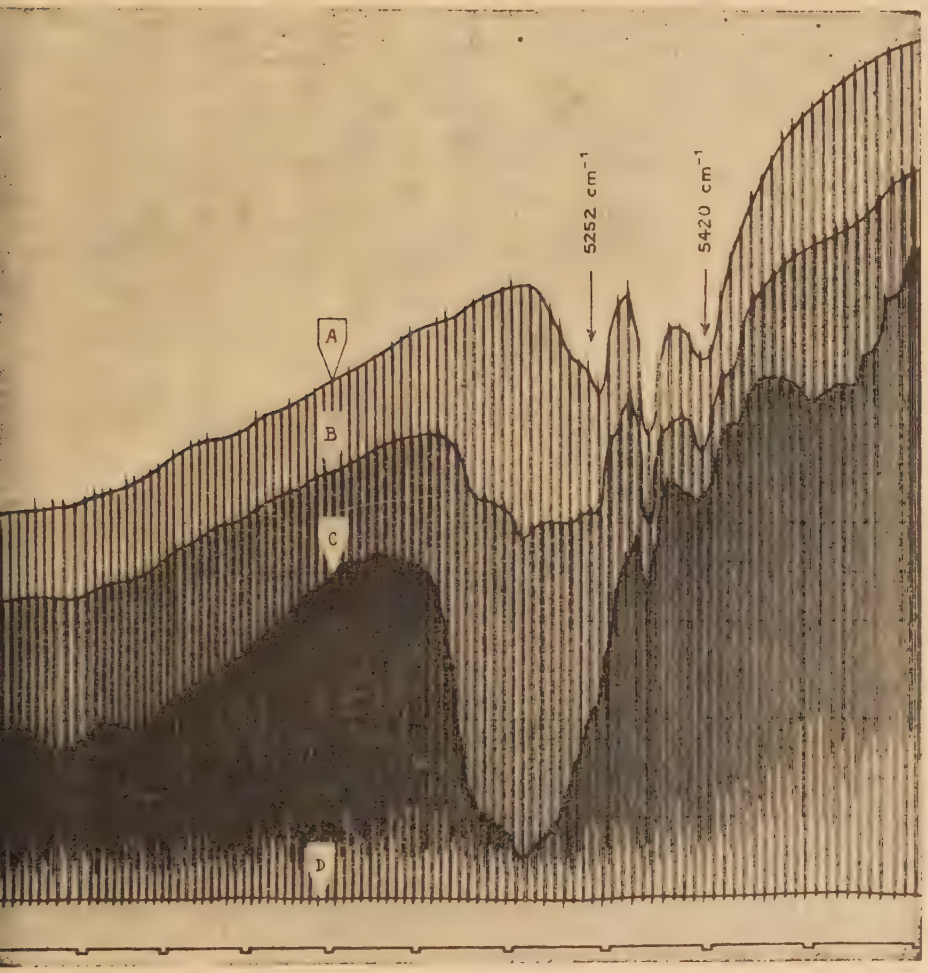


FIG. 19. — Transmission du gypse, bande de 1,9 μ. Prisme en LiF, triple passage, quadruple faisceau. Courbe A, I_0 : courbe B, gypse d'épaisseur 0,10 mm ; courbe C, gypse d'épaisseur 0,65 mm ; courbe D, obturation.

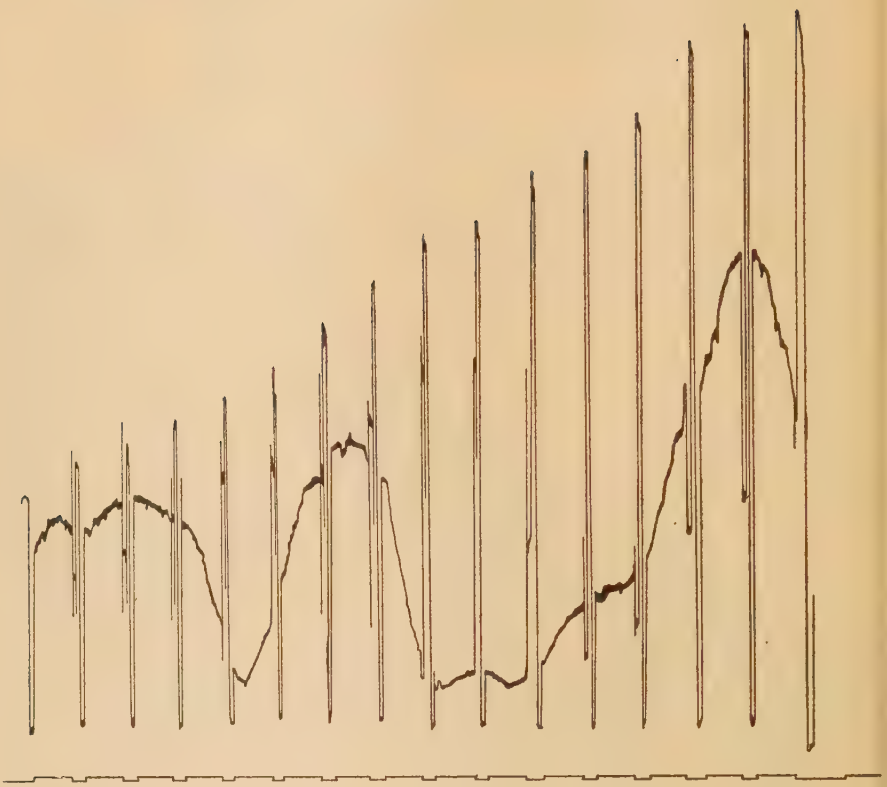


FIG. 20. — **Réflexion de la Phénacite** de 720 cm^{-1} à 920 cm^{-1} environ (prisme en KBr triple passage)

Nature des quatre mesures effectuées sur chaque top :

1°) Zéro de l'ensemble électronique.
2°) Energie réfléchie par le miroir de référence.
3°) Energie réfléchie par un cristal pour lequel $\vec{E}$ est parallèle à l'A_3.
4°) Energie réfléchie pour un autre cristal pour lequel $\vec{E}$ est perpendiculaire à l'A_3.

Entre deux tops, l'enregistrement continu correspond à cette 4e position du secteur à cristaux.

CHAPITRE III

DIFFICULTÉS RENCONTRÉES DANS LA MESURE DES INTENSITÉS INFRAROUGES

Ces difficultés sont sensiblement les mêmes qu'il s'agisse d'intensités d'absorption ou d'intensités de réflexion, nous raisonnerons sur ces dernières car ce sont celles que nous avons essentiellement eu à mesurer.

A. — DÉFINITION PRATIQUE DU POUVOIR RÉFLECTEUR.

La largeur spectrale passante du spectromètre étant désignée par $\Delta\nu$,

Soit ΔE_o l'énergie incidente reçue par le cristal dans l'intervalle de nombre d'onde $\nu - \nu + \Delta\nu$.

et ΔE_r l'énergie réfléchie par le cristal dans ce même intervalle de nombre d'onde.

Le pouvoir réflecteur R_ν est la limite, pour $\Delta\nu$ tendant vers zéro, du rapport :

$$\frac{\Delta E_r}{\Delta E_o}, \quad \text{soit :}$$

$$R_\nu = \frac{E'_r}{E'_o} \quad \text{avec } E'_r = \frac{dE_r}{d\nu} \text{ et } E'_o = \frac{dE_o}{d\nu}$$

Or ce qu'on mesure sur l'enregistrement du spectre de réflexion, c'est le rapport R^*_ν entre deux signaux, l'un provenant du flux ΔE_r

réfléchi par le cristal, l'autre du flux, $\Delta E_0^* = R_0 \cdot \Delta E_0$, réfléchi sur le miroir de référence, soit :

$$R_\nu^* = \frac{f_1(\Delta E_r)}{f_2(\Delta E_0)} = \frac{k_1 \Delta E_r}{k_2 \Delta E_0^*} = \frac{k_1 \Delta E_r}{k_2 R_0 \Delta E_0}$$

en admettant la linéarité de l'ensemble et en particulier du récepteur, de l'amplificateur et du redresseur.

Pour pouvoir déduire du rapport obtenu, R_ν^*, le pouvoir réflecteur R_ν cherché, il faut que les conditions suivantes soient satisfaites :

1°) $k_1 = k_2$, ce qui implique :
— la fidélité optique ;
— la fidélité du récepteur.

2°) $$\frac{\Delta E_r}{\Delta E_0} = \frac{E'_r}{E'_0} = R\nu$$

Pour que cette relation soit satisfaite, il faut, et il suffit, que la largeur spectrale passante soit petite par rapport à la largeur des bandes de réflexion considérées, autrement dit, que $R\nu$ puisse être considéré comme constant dans tout l'intervalle $\Delta\nu$.

En effet, lorsque cette condition est satisfaite :

— S'il n'y a pas de bandes d'absorption atmosphérique dans l'intervalle spectral $\Delta\nu$, on pourra considérer que la dérivée E'_0 est constante et que, par suite, $E'_r = R\nu\, E'_0$ est aussi constante, d'où :

$$\frac{\Delta E_r}{\Delta E_0} = \frac{E'_r \Delta\nu}{E'_0 \Delta\nu} = R_\nu$$

— S'il y a des bandes d'absorption atmosphérique dans l'intervalle spectral $\Delta\nu$, il faudra généralement écrire :

$$\Delta E_0 = \int_\nu^{\nu+\Delta\nu} E'_0\, d\nu \qquad \text{et} \qquad \Delta E_r = \int_\nu^{\nu+\Delta\nu} E'_r\, d\nu$$

mais $E'_r = E'_0 R\nu$ et le pouvoir réflecteur $R\nu$ pouvant être considéré comme constant, dans l'intervalle $\Delta\nu$, il s'ensuit que :

$$\Delta E_r = R\nu \int_\nu^{\nu+\Delta\nu} E'_0\, d\nu = R\nu \cdot \Delta E_0$$

d'où :

$$\frac{\Delta E_r}{\Delta E_0} = R\nu$$

Les bandes d'absorption atmosphérique ne faussent donc pas la mesure de $R\nu$.

3°) Précision convenable des mesures limitées par la sensibilité et la stabilité de l'ensemble récepteur.

4°) Connaissance précise du pouvoir réflecteur R_0 du miroir de référence.

De plus, étudiant généralement des cristaux pléochroïques, nous cherchons à obtenir le pouvoir réflecteur R_ν sous l'incidence normale et pour un des spectres principaux du cristal. Pour que cette mesure soit correcte, il faut :

1°) Que les rayons lumineux utilisés s'écartent peu de la normale à la surface réfléchissante ce qui nécessite une convergence faible du faisceau et une incidence faible du rayon moyen ;

2°) Que le champ électrique, de la vibration lumineuse, soit placé, aussi exactement que possible dans un plan de symétrie optique du cristal.

Nous montrerons successivement comment, et, dans quelle mesure, nous avons pu satisfaire à ces différentes conditions.

B. — FIDÉLITÉ DES MESURES

La limite de fidélité du récepteur nous est imposée ; elle peut être en général, considérée comme satisfaisante à condition de tenir compte, largement, de son temps de réponse en s'arrêtant suffisamment sur chaque longueur d'onde.

Pour obtenir la fidélité optique, c'est-à-dire, l'identité des différents faisceaux dans le temps, nous avons pris les précautions suivantes :

1°) Substitution aussi exacte que possible des surfaces réfléchissantes étudiées aussi bien en position qu'en orientation. A cet effet, les substances étudiées ont été fixées sur le secteur à cristaux par l'intermédiaire de supports réglables.

2°) La surface étudiée et la cible du récepteur sont placées sur deux images successives de la fente de sortie du spectromètre. Ainsi, même s'il ne produisait une faible variation de l'orientation d'une surface réfléchissante, cette variation n'entraînerait pas de perte de flux lumineux du moins tant qu'il ne se produirait pas de diaphragmation intermédiaire.

3°) Pour réduire les risques, éventuels, de diaphragmation, les surfaces des miroirs du condenseur ont été largement calculées.

4°) Enfin nous avons généralement accordé la préférence à un récepteur à cible large, en l'occurence, au récepteur pneumatique Golay.

C. — INFLUENCE DE LA RÉSOLUTION

Pour pouvoir écrire $\Delta E_r / \Delta E_o = E'_r / E'_o = R\nu$, il faut, ainsi que nous l'avons vu, que la largeur spectrale passante soit petite par rapport aux largeurs des bandes de réflexion considérées.

Bien que les bandes de réflexion des cristaux soient larges, la résolution permise par les prismes ne suffit pas toujours à la réalisation de cette condition.

En effet, les fentes du spectromètre doivent souvent être choisies assez larges d'une part parce que l'on opère presque toujours en lumière polarisée ; d'autre part, par suite de la nécessité d'effectuer les mesures photométriques avec un bruit de fond raisonnable ce qui ne permet pas l'utilisation des gains élevés de l'amplificateur.

Dans ces conditions, l'utilisation des prismes pour l'étude des bandes les plus fines, ne permet pas toujours d'obtenir le $R\nu$ relatif à un nombre d'onde ν déterminé mais un $R\nu$ moyen relatif à un intervalle spectral qui ne peut être considéré comme petit par rapport à la largeur de la bande. Il en résulte que la forme et, notamment, la valeur du maximum de la bande, s'en trouvant affectées. Il est alors nécessaire d'avoir recours au réseau pour obtenir une résolution suffisante.

C'est le cas, notamment, pour la bande située à 665 cm^{-1} dans le spectre de réflexion du chrysobéryl correspondant à la direction n_m (planche IV).

Il est, de plus, souvent utile d'utiliser les réseaux lorsque l'on étudie des spectres de réflexion à basse température et lorsque l'on travaille dans des régions spectrales correspondant à des bandes d'absorption atmosphérique ; en effet, bien que ces bandes d'absorption ne faussent pas la mesure du pouvoir réflecteur, elles en diminuent la précision par réduction des amplitudes, il est alors utile d'accroître la résolution pour affiner ces bandes et pouvoir disposer entr'elles de points d'amplitude convenable.

D. — PRÉCISION DES MESURES

La précision des mesures est limitée essentiellement, par la sensibilité et la fidélité du récepteur.

Pour une mesure isolée, avec les récepteurs Golay que nous avons utilisés, cette précision était de l'ordre de quelques « pour cent ». Heureusement, l'étude d'un spectre de réflexion nécessite un grand nombre de pointés et, de plus, chaque région spectrale a généralement été étudiée avec plusieurs systèmes dispersifs différents. Dans ces conditions, nous pouvons espérer obtenir le pouvoir réflecteur à un pour cent près.

Pour ne pas réduire la sensibilité du récepteur, il a été nécessaire d'éliminer soigneusement tous les signaux parasites susceptibles de la perturber. En fait, cette élimination a dû porter sur deux catégories de signaux :

1°) **Perturbations produites par les pales du modulateur de faisceau :**

Les pales du modulateur, en tournant, modulent non seulement le faisceau principal qu'elles hachent mais, également, leur rayonnement propre de même que tout rayonnement qu'elles sont susceptibles de réfléchir et de renvoyer dans la direction du récepteur. D'où apparition à la suite du récepteur, d'un courant électrique parasite ayant la fréquence de la modulation et déphasé de 180° par rapport au courant principal. Ce courant électrique parasite peut, dans le cas du Golay, être amplifié et redressé, par la partie électronique, pour donner, finalement, un signal négatif.

Le flux modulé parasite peut être très important si toutes ses radiations interviennent mais, s'il n'intervient que par ses radiations comprises dans la largeur spectrale passante, il est tout à fait négligeable (d'ailleurs, même s'il n'était pas négligeable, il ne contribuerait qu'à réduire le signal principal sans fausser les mesures).

D'où la nécessité de placer le modulateur du faisceau avant le système dispersif, pratiquement, avant la fente d'entrée F_1 pour le simple passage. En triple passage, en plaçant le modulateur devant les petits miroirs de renvoi d'arête I_2 situés près de la fente de sortie F_2, le signal parasite traverse encore deux fois le prisme et est alors suffisamment dispersé pour ne pas intervenir (fig. 10).

2°) **Perturbations produites par le mouvement du secteur porte-cristaux :**

Lorsqu'une surface réfléchissante se substitue à une autre par rotation convenable du secteur à cristaux, le flux reçu par le récepteur varie, assez brusquement, selon une loi qui dépend de la vitesse périphérique du secteur et du pouvoir réfléchissant ou diffusant des surfaces ainsi rencontrées par le faisceau.

Si la décomposition en série de Fourier de ce flux variable donne un signal ayant la fréquence de la modulation, ce signal peut être amplifié et redressé et venir perturber la mesure.

Si l'ensemble amplificateur et redresseur du récepteur ne laisse passer que les courants alternatifs ayant la fréquence et la phase déterminées par la modulation, il y a peu de chance que ces deux conditions soient satisfaites en même temps pour le signal parasite et en général, les mesures ne sont pas perturbées ; c'est ce que nous avons observé dans l'emploi de la pile Perkin-Elmer.

Par contre, si la sélection de la phase du signal n'est pas très poussée, toute variation de flux, ayant la fréquence de la modulation, peut perturber les mesures : c'est ce qui se passe pour les récepteurs Golay que nous avons utilisés.

Pour nous débarrasser de ce signal parasite, nous avons été, par suite, conduits à réduire la vitesse périphérique du porte-cristaux : c'est pourquoi, nous avons remplacé le disque à cristaux initialement prévu [5] et qui tournait chaque fois de 90°, par un secteur dont chaque rotation vaut 15° et dure environ une seconde.

Ajoutons que dans l'utilisation des récepteurs pneumatiques Golay, il s'est avéré nécessaire de prendre le zéro de l'ensemble récepteur-amplificateur-redresseur pour chaque longueur d'onde. Ce zéro n'est en effet pas très stable ; il se règle par l'opposition de deux courants électriques qui sont sous la dépendance de plusieurs facteurs imparfaitement constants.

E. — MESURE ABSOLUE DU POUVOIR RÉFLECTEUR R_0 DU MIROIR DE RÉFÉRENCE

Nous avons procédé à une mesure absolue du pouvoir réflecteur R_0, du miroir de réréfence, en fonction de la longueur d'onde, à l'aide du dispositif optique représenté sur la figure 21.

Nous avons utilisé trois petits miroirs m_1, m_2, m_3 obtenus par fragmentation d'un même miroir aluminé et qui, par suite, peuvent être considérés comme ayant même pouvoir réflecteur. Chacun de ces miroirs pourra, indifféremment, être utilisé comme miroir de référence. Les miroirs m_2 et m_3 sont fixes tandis que le miroir m_1 est fixé sur le secteur à cristaux de façon que celui-ci puisse, par ses rotations successives, permettre les mesures suivantes :

— pendant les deux premiers arrêts, le faisceau lumineux, passant par les ouvertures du secteur, suit le trajet AEF ne se réfléchissant qu'une fois sur m_2.

— pendant le troisième arrêt, le miroir m_1, venant intercepter le faisceau incident, celui-ci se réfléchit trois fois, successivement, sur m_1, m_3 et m_1 selon le trajet ABCDF.

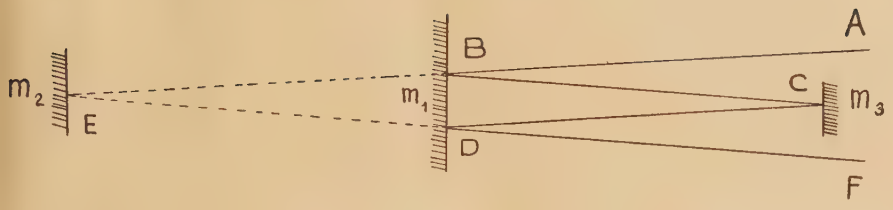
— pendant le quatrième arrêt, le faisceau traverse une première ouverture, se réfléchit sur m_2 mais est arrêté par la face postérieure de m_1.

Les trajets AEF et ABCDF ayant même longueur et les angles d'incidence étant partout les mêmes, on obtient ainsi trois indications différentes de l'enregistreur :

— la première proportionnelle à R_0

— la deuxième proportionnelle à R_0^3

et la troisième nulle permettant de vérifier le zéro.



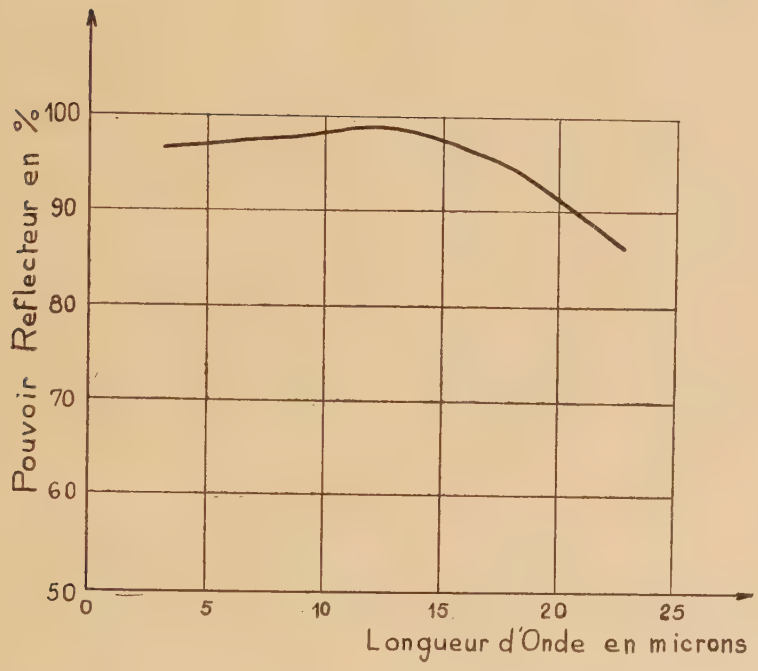


FIG. 21 (*en haut*). — Dispositif utilisé pour la mesure absolue du pouvoir réflecteur du miroir de référence.

FIG. 22 (*en bas*). — Facteur de réflexion du miroir de référence.

En faisant le rapport des deux premières on en déduit R_0^2, carré du pouvoir réflecteur cherché.

L'angle d'incidence choisi pour ces différentes réflexions est, évidemment, le même que celui utilisé lors des mesures soit : 4° pour le rayon moyen du faisceau.

Les résultats ainsi obtenus pour la valeur de R_0, avec une précision double de celle des mesures, sont représentés par la courbe de la figure 22 exprimant R_0 en fonction de la longueur d'onde λ.

Cette courbe permet de constater que R_0 croît d'abord jusque vers 12 microns comme tout pouvoir réflecteur métallique, et qu'il diminue ensuite jusque vers 23 microns ce qui met vraisemblablement en cause la couche d'oxyde qui recouvre l'aluminium.

F. — RÉALISATION DE L'INCIDENCE NORMALE

Le cristal étudié ne peut être éclairé sous une incidence rigoureusement normale du fait de la convergence du faisceau et de la nécessité de séparer le flux réfléchi du flux incident.

Nous nous sommes efforcés de réduire ces causes d'erreur :

1°) La convergence a été choisie aussi faible que possible compte tenu des dimensions réduites des échantillons étudiés et de la nécessité de conserver assez d'énergie au niveau du récepteur.

Pour les mesures dont nous donnons le détail au chapitre IV nous avons utilisé le système condenseur utilisant le miroir concave C de 225 mm de distance focale et représenté sur les figures 1 et 4. Le faisceau ainsi obtenu peut être considéré comme peu convergent, l'écart des rayons extrêmes avec le rayon moyen n'étant que de plus ou moins 4°.

2°) Il est possible de séparer le flux réfléchi du flux incident en conservant une incidence rigoureusement normale pour le rayon moyen : dans cette disposition fréquemment utilisée (voir par exemple [1] et [21]), la séparation, obtenue à l'aide d'un miroir troué de Ffund, nécessite deux points de convergence distincts pour les deux faisceaux. Pour obtenir ce résultat, il faut, pratiquement, placer le cristal étudié à une certaine distance de l'image de la fente et utiliser une convergence assez grande du faisceau.

Nous avons renoncé à cette disposition car, du fait des faibles dimensions des cristaux utilisés, il est préférable de les placer au point de convergence exact du faisceau incident.

Nous avons, par suite, séparé les deux flux en séparant les faisceaux à partir du cristal ce qui conduit à choisir comme incidence pour le rayon moyen la moitié environ de l'angle de convergence. L'inci-

dence du rayon moyen était ainsi d'environ 4° dans nos mesures et celle des rayons extrêmes de 0° et de 8°.

L'utilisation de ces rayons d'incidence non nulle affecte la valeur du pouvoir réflecteur obtenu de façon très variable selon les cas :

— pour un corps isotrope, la variation est connue et tout à fait négligeable pour des angles aussi faibles ;

— pour un corps anisotrope, la variation est sous la dépendance de plusieurs facteurs dont le plus important est dû à la modification de l'orientation du champ électrique $\vec{E}$ lorsque celui-ci se trouve dans le plan d'incidence [1].

Dans toutes nos mesures, la face réfléchissante est un des plans de symétrie du cristal ; soient OX et OY les deux axes de symétrie qui sont dans ce plan et OZ celui qui lui est perpendiculaire, Le champ électrique $\vec{E}$ étant supposé orienté selon OX pour l'incidence normale, un rayon oblique du plan d'incidence XOZ fait intervenir un moment M_x selon OX et M_z selon OZ. L'effet résultant sur le pouvoir réflecteur varie comme $\cos^2 i$ pour M_x et $\sin^2 i$ pour M_z (i étant l'angle d'incidence du rayon considéré). Bien que le pouvoir réflecteur correspondant à M_x puisse être très différent de celui correspondant à OZ, il est possible de confondre, pour l'ensemble du faisceau, et pour les faibles valeurs de i utilisées, $\cos^2 i$ avec 1 et $\sin^2 i$ avec 0, autrement dit d'assimiler le pouvoir réflecteur obtenu à celui qui correspond à l'incidence normale.

Nous avons d'ailleurs pu vérifier expérimentalement que cette approximation était valable en étudiant l'influence de l'orientation du champ électrique sur le pouvoir réflecteur mesuré, comme nous allons le voir ci-après.

G. — ORIENTATION DU CHAMP ÉLECTRIQUE

Dans toutes nos mesures, le champ électrique $\vec{E}$ est supposé orienté parallèlement à un axe de symétrie optique du cristal étudié.

L'étude précédente montre qu'il est nécessaire de réaliser cette orientation avec une précision suffisante. Nous avons, pour cela utilisé la méthode suivante précisément basée sur la variation du pouvoir réflecteur en fonction de l'orientation de $\vec{E}$:

La face réfléchissante du cristal étudié étant, comme précédemment, supposée contenir les deux axes de symétrie OX et OY, nous orientons d'abord OX parallèlement à $\vec{E}$, supposé horizontal, à l'aide de repères cristallographiques (faces naturelles, plans de clivage...) ou de repères fournis par l'étude au microscope polarisant. Ce procédé faisant intervenir plusieurs opérations successives ne peut pas toujours être considéré comme suffisamment précis ; il permet

cependant une étude rapide des spectres principaux correspondants aux directions OX et OY. A l'examen de ces spectres, on constate alors, généralement, que pour certaines fréquences, à une forte valeur du pouvoir réflecteur dans une des deux directions, par exemple OX, correspond une faible valeur dans l'autre direction OY.

En se plaçant ensuite à une de ces fréquences particulières, il suffit, pour parachever le réglage de $\vec{E}$ parallèlement à OX, de faire tourner légèrement le polariseur autour de la direction du faisceau, de façon à rendre maximum le pouvoir réflecteur.

On constate que la variation du pouvoir réflecteur est peu sensible au voisinage du maximum ce qui justifie l'approximation faite au paragraphe précédent et ce qui oblige à déterminer la position cherchée à partir de positions symétriques suffisamment éloignées.

Nous pensons ainsi avoir réglé cette orientation à un ou deux degrés près. C'est aussi la précision de réalisation du parallélisme de la face réfléchissante avec un plan de symétrie du cristal.

DEUXIÈME PARTIE

MESURES ET INTERPRÉTATION

CHAPITRE IV

SPECTRES DE RÉFLEXION DE QUELQUES COMPOSÉS SOLIDES DU BÉRYLLIUM

A — INTRODUCTION

Désirant, à partir de spectres de réflexion infrarouges, obtenir certains renseignements sur le groupe tétraédrique BeO_4, nous avons cherché, parmi les composés solides du béryllium, ceux qui se prêtent à une étude optique relativement simple. En particulier, ces composés doivent permettre l'obtention d'échantillons monocristallins de grosseur et de qualité optique convenables, avoir une structure connue et relativement simple, contenir en plus des tétraèdres BeO_4, d'autres groupements dont les vibrations soient assez bien connues ou assez facilement identifiables.

Notre choix s'est arrêté finalement sur les composés suivants : la phénacite (Be_2 Si O_4), le dioptase (Cu Si O_3 H_2O), l'hambergite (Be_2 BO_3 OH), le chrysobéryl (Al_2 Be O_4), le béryl (Al_2 Si_6 O_{18} Be_3) et l'oxyacétate de béryllium (Be_4 O $[CH_3$ $CO_2]$ $_6$). Le dioptase ne renferme pas BeO_4 mais il est intéressant de comparer son étude à celle de la phénacite qui appartient au même groupe de symétrie et, qui contient, comme lui, le groupement SiO_4.

B. — CARACTÉRISTIQUES DES CRISTAUX ÉTUDIÉS

a) **Phénacite** Be_2 Si O_4

1°) *Caractéristiques cristallographiques.*

La phénacite est un minéral qui appartient à l'hémiédrie centrée du système rhomboédrique.

Les cristaux que nous avons pu nous procurer (*) présentaient les faces naturelles e^2 généralement les plus développées et les faces d^1 (les notations employées pour les troncatures sont celles d'Hauy-Lévy).

2°) *Structure*

Le groupe spatial de la phénacite est : C_{3i}^2

Tous les atomes se trouvant en position générale, la maille renferme, par suite, 6 ensembles Be_2 Si O_4 soit 42 atomes. Le réseau de la phénacite est formé d'un enchaînement de tétraèdres SiO_4 et BeO_4, chaque atome d'oxygène étant commun à 2 tétraèdres BeO_4 et à 1 tétraèdre SiO_4.

3°) *Obtention des échantillons*

Pour orienter les faces réfléchissantes nous avons utilisé les faces naturelles d^1 parallèles à l'axe d'ordre 3. Nous avons ainsi pu obtenir une face parallèle à cet axe d'ordre 3 par simple polissage d'une face naturelle d^1 et une face perpendiculaire à cet axe par taille et polissage perpendiculairement à d^1. Ce deuxième échantillon n'était évidemment pas nécessaire mais il nous a permis l'obtention simultanée des 2 spectres principaux du cristal.

La dureté de la phénacite, légèrement supérieure à celle du quartz a facilité les travaux de polissage.

b) **Dioptase** Cu Si O_3 H_2O

1°) *Caractéristiques cristallographiques*

Comme la phénacite, ce minéral est rhomboédrique, parahémiédrique.

Les échantillons que nous avons pu nous procurer présentaient les faces naturelles p et d^1 ces dernières étant surtout développées dans le sens de l'axe d'ordre trois donnant ainsi aux cristaux la forme de prismes hexagonaux.

(*) Les échantillons de phénacite que nous avons utilisés, nous ont été gracieusement fournis par MM. les Professeurs STAMMREICH (Sao Paulo, Brésil), ORCEL (Muséum de Paris), CURIEN (Sorbonne) auxquels nous adressons nos bien vifs remerciements.

2°) *Structure*

Le dioptase a même groupe spatial C_{3i}^2 que la phénacite. Comme elle, son réseau comprend des tétraèdres SiO_4 isolés les uns par rapport aux autres mais reliés beaucoup plus lâchement par l'intermédiaire des atomes de cuivre et d'hydrogène qu'ils ne l'étaient par l'intermédiaire des atomes de béryllium. Il en résulte que le tétraèdre SiO_4 aura ici une individualité beaucoup plus nette.

3°) *Obtention des échantillons*

Les cristaux que nous avions étaient petits ; de plus, leur dureté moyenne (5 dans l'échelle de Mohr) et leur grande fragilité rendaient leur travail délicat. Par polissage d'une face naturelle d^1 d'un monocristal nous avons pu obtenir une surface réfléchissante parallèle à l'axe d'ordre trois, de faible largeur mais suffisamment haute (environ 1 cm) pour recevoir la presque totalité de l'image de la fente de sortie du spectromètre.

c) **L'hambergite** $Be_2\ BO_3\ OH$

1°) *Caractéristiques cristallographiques*

Ce minéral, orthorhombique holoèdre présente deux plans de clivage excellents : g_1 et h_1 qui sont deux des plans de symétrie de l'ellipsoïde des indices, l'un g_1 contenant les deux directions n_p et n_g et l'autre h_1 les deux directions n_g et n_m.

2°) *Structure*

Le groupe de symétrie est D_{2h}^{15} (V_h^{15}) tous les atomes étant en position générale, la maille renferme 8 ensembles ($Be_2\ BO_3\ OH$) soit $8 \times 8 = 64$ atomes.

Les tétraèdres $Be\ O_3\ OH$ sont enchaînés avec des triangles BO_3 sensiblement équilatéraux, chaque atome d'oxygène non lié directement à un hydrogène étant commun à deux tétraèdres et à un triangle, tandis que chaque oxygène de OH est seulement commun à deux tétraèdres.

3°) *Obtention des échantillons*

Nous avons utilisé trois lames qui avaient été préparées pour un précédent travail [22], l'une présentait des faces h^1 les deux autres des faces g^1.

L'obtention de ces lames avait été facilitée par la grande dureté du cristal (supérieure à celle du quartz) et par l'existence des clivages naturels.

d) **Chrysobéryl** $Al_2\ Be\ O_4$

1°) *Caractéristiques cristallographiques*

Le chrysobéryl ou cymophane est un minéral orthorhombique holoèdre dont les formes sont très voisines de celles des spinelles cubiques. Nous avons disposé d'un échantillon fortement aplati selon les faces naturelles p comme c'est souvent le cas et présentant des cassures sensiblement parallèles à m et à g^1.

2°) *Structure*

Le groupe spatial est D_{2h}^{16} isomorphe du même groupe fini D_{2h} que l'hambergite. Le réseau cristallin est formé d'un enchaînement de tétraèdres BeO_4 et d'octaèdres $Al\ O_6$.

3°) *Obtention des échantillons*

Nous avons tout d'abord poli une face naturelle p contenant les 2 axes n_g et n_m de l'ellipsoïde des indices. La direction de l'arête p g^1 ayant été repéré par des stries caractéristiques, nous avons ensuite usé l'échantillon perpendiculairement à la base p de façon à obtenir une face g^1 contenant les 2 axes n_p et n_g. Nous avons étudié successivement ces 2 faces réfléchissantes qui faisaient partie du même échantillon.

Le chrysobéryl est fragile et, bien que dur (dureté = 8,5), il a fallu le travailler avec précautions.

e) **Béryl** $Al_2\ [Si_6\ O_{18}]\ Be_3$

1°) *Caractéristiques cristallographiques*

Ce minéral hexagonal holoèdre existe souvent à l'état de beaux échantillons et ceux dont nous avons pu disposer présentaient la forme type du prisme m allongé dans le sens de l'axe (*).

2°) *Structure*

Le groupe de symétrie est D_{6h}^2 et la maille contient deux ensembles $(Al_2\ [Si_6\ O_{18}]\ Be_3)$. Le réseau est formé « d'anneaux » $[Si_6\ O_{18}]$ comprenant chacun 6 tétraèdres réguliers SiO_4 enchaînés par un sommet. Ces anneaux $[Si_6\ O_{18}]$ sont reliés entr'eux par l'intermédiaire des atomes de béryllium et d'aluminium qui forment ainsi des tétraèdres BeO_4 et des octaèdres $Al\ O_6$.

(*) Des échantillons de béryl et de dioptase nous ont été aimablement prêtés par M. le Professeur CHATELAIN que nous remercions bien sincèrement.

3°) *Obtention des échantillons.*

Nous avons utilisé une face naturelle m, contenant l'axe d'ordre 6, simplement polie. La grande dureté du béryl (dureté = 8), a rendu ce travail aisé.

f) **Oxyacétate de béryllium** $Be_4\ O\ [CH_3\ CO_2]_6$

1°) *Caractéristiques cristallographiques*

Composé organique l'oxyacétate de béryllium cristallise dans le système cubique holoédrique ; généralement sous forme d'octaèdres bien formés.

Il existe également une variété monoclinique instable à la température ordinaire que nous n'avons pas étudiée.

2°) *Structure*

Cette structure étudiée par de nombreux auteurs a été reprise récemment [23]. Le groupe de symétrie est T_h^4 ($F\ d_3$) et la maille renferme 8 molécules $Be_4O\ [CH_3\ CO_2]_6$. Les forces de liaison entre ces différentes molécules, dues à des ponts d'hydrogène, étant faibles par rapport aux liaisons intramoléculaires, il sera possible, en première approximation, de considérer chaque molécule comme isolée et possédant une symétrie propre égale à T, les atomes d'hydrogène étant négligés. Dans cette molécule, un atome d'oxygène central, de symétrie propre T, est entouré de 4 atomes de béryllium qui forment un tétraèdre régulier. Les autres atomes sont répartis autour de ce tétraèdre OBe_4, de façon à conserver ses éléments de symétrie. Les quatre tétraèdres BeO_4, ainsi formés ont en commun l'oxygène central, les autres oxygènes étant fournis par des groupes $CH_3\ CO_2$ distincts.

3°) *Obtention des échantillons*

Il nous a été nécessaire de préparer l'oxyacétate par dissolution de l'hydroxyde de béryllium dans l'acide acétique concentré à l'ébullition. Les octaèdres obtenus par refroidissement ont été redissous dans le chloroforme et recristallisés plusieurs fois. La cristallisation définitive a été réalisée par évaporation lente du solvant ; cette méthode bien que grossière nous a permis d'obtenir des octaèdres suffisamment bien développés pour notre étude.

Pour toutes ces préparations et cristallisations nous nous sommes inspirés de l'étude faite par M. le Professeur Silver dans un récent traité de chimie minérale [24].

Malgré la faible dureté de l'oxyacétate nous avons pu polir un échantillon de façon satisfaisante par usure sur du drap imprégné d'alcool (*).

(*) Nous avons été aidés dans la préparation et le travail des cristaux par M. Rouquayrol.

C — SPECTRES DE RÉFLEXION OBTENUS

Opérant en lumière polarisée comme il a été indiqué dans la première partie, nous avons donc pu obtenir de façon très complète l'ensemble des spectres de réflexion, encore inédits, relatifs à chacun de ces composés du béryllium.

On a vu que les faces des échantillons obtenus étaient taillées parallèlement à des plans de symétrie du cristal ; l'utilisation, sous incidence normale, de lumière polarisée successivement selon chacun des axes a permis d'obtenir les différents spectres principaux. Pour l'oxyacétate cubique la lumière utilisée était naturelle et la face réfléchissante d'orientation quelconque.

Ces différents spectres, exprimant le pouvoir réflecteur en « pour cent » en fonction du nombre d'ondes en cm^{-1} sont représentés sur les planches I à VI.

Ces spectres seront commentés au chapitre suivant.

CHAPITRE V

ESSAI D'INTERPRÉTATION DES SPECTRES

A. — IDÉES DIRECTRICES

Pour chacun des cristaux étudiés, la structure n'étant pas très simple, le nombre des vibrations principales est grand, et, après réduction par les considérations de symétrie et les règles de sélection, le nombre des fréquences distinctes actives dans l'infrarouge reste encore grand (ce nombre est par exemple de 40 dans le cas de la phénacite). Dans ces conditions, il apparaît difficile de donner une identification rigoureuse des différentes fréquences de vibration.

Le spectre de réflexion, heureusement, simplifie considérablement le problème en ne traduisant que les grandes lignes du spectre de vibration.

D'ailleurs, les minéraux étudiés ont une structure particulière qui résulte en gros de l'empliement d'atomes d'oxygène, sensiblement sphériques, empilement qui laisse des cavités où viennent s'insérer les cations de petites dimensions B, Be, Si ou Al, formant ainsi un édifice où intervienennt des liaisons partiellement covalentes. Par suite, il est permis de penser que l'action entre deux atomes extrêmes de la maille, est négligeable par rapport aux actions entre proches voisins.

Il sera donc possible d'expliquer, en première approximation, les spectres obtenus en considérant que le couplage ne se produit qu'entre groupements voisins et en s'aidant des quelques remarques suivantes :

1°) Les groupements que nous aurons à considérer sont les tétraèdres SiO_4 et BeO_4, les octaèdres AlO_6 et les triangles BO_3 tous plus ou moins réguliers.

Rappelons que pour un tétraèdre élémentaire, régulier, la vibration de valence antisymétrique ν_3 (F_2 selon Placzeck) triplement dégénérée, est active en infrarouge et correspond à la plus forte fréquence ; est également active la vibration de déformation ν_4 (F_2) triplement dégénérée dont la fréquence est plus faible ; la vibration de valence totalement symétrique $\nu_1(A_1)$ est inactive en infrarouge pour le tétraèdre régulier, sa fréquence est comprise entre les deux précédentes ; enfin la vibration de déformation $\nu_2(E)$ inactive, de faible fréquence, se trouve hors de la région spectrale étudiée pour SiO_4 et à la limite pour BeO_4.

Dans la vibration ν_3 d'un tétraèdre XY^4 l'atome central X oscille par rapport aux atomes Y. Ceux-ci se déplacent ensemble et relativement peu du fait de leur masse totale plus grande que celle de X ; ils ont par suite peu tendance à entraîner les atomes extérieurs au trétaèdre qui, étant différents de X, n'entrent pas en résonance.

Dans la vibration ν_4 du tétraèdre XY^4 les atomes Y oscillent les uns par rapport aux autres, l'atome X restant fixe. Il s'ensuit que la vibration ν_3 fait surtout intervenir les liaisons à l'intérieur du tétraèdre alors que la vibration ν_4 fait intervenir toutes les liaisons aussi bien externes qu'internes. On peut donc prévoir que pour un tétraèdre possédant une individualité très marquée on retrouvera cette individualité pour ν_3 mais nettement moins pour ν_4.

Pour un octaèdre régulier AlO_6 de groupe de symétrie O_h, les vibrations actives, en infrarouge, sont les vibrations de valence antisymétrique et triplement dégénérées ν_3 et ν_4 (F_1) dans lesquelles les quatre oxygènes formant le carré médian oscillent par rapport aux deux oxygènes extrêmes, l'aluminium central vibrant en phase avec les premiers pour ν_4 et en phase avec les seconds, pour ν_3.

Ces vibrations ν_3 et ν_4 font, par suite, intervenir directement les liaisons extérieures à l'octaèdre et par suite, elles auront une individualité moins nette que la vibration ν_3 du tétraèdre.

Les autres vibrations : $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_5(F_{2g})$ et $\nu_6(F_2)$ sont inactives.

Parmi les quatre oscillations principales d'un groupe tel que BO_3, ayant la symétrie (D_3h) d'un triangle équilatéral centré, l'une, la vibration de valence, totalement symétrique, $\nu_1(A'_1)$ est inactive en infrarouge tandis que les trois autres sont actives à savoir : la vibration de déformation $\nu_2(A''_2)$, la vibration de valence, antisymétrique, doublement dégénérée $\nu_3(E')$, et la vibration de déformation, doublement dégénérée, $\nu_4(E')$. C'est ν_3 qui correspond à la plus haute fréquence et ν_4 à la plus faible.

Pour les mêmes raisons que dans le cas du tétraèdre, la vibration de valence antisymétrique ν_3 du groupe BO_3 fait surtout intervenir les liaisons entre le bore et les oxygènes tandis que les vibrations ν_2 et ν_4 font intervenir toutes les liaisons des oxygènes.

2°) Dans les cristaux étudiés, le couplage entre oscillateurs voisins se fait par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène communs. Ce couplage sera d'autant plus faible que les masses de couplage seront grandes par rapport aux autres masses vibrantes et que les fréquences propres des oscillateurs couplés seront différentes.

Ainsi, pour les vibrations ν_3 des tétraèdres SiO_4 et BeO_4 et ν_3 du triangle BO_3, dans lesquelles le cation de faible masse oscille par rapport à l'ensemble des oxygènes, le couplage sera relativement beaucoup plus faible que pour les autres vibrations actives des groupes considérées, vibrations dans lesquelles certains atomes d'oxygène oscillent par rapport à d'autres atomes d'oxygène.

3°) Dans le cristal il se produira très souvent des cessations de dégénérescence d'où décomposition possible de chaque vibration dégénérée d'un groupe régulier.

De même, il pourra y avoir cessation de symétrie pour les vibrations inactives qui de ce fait deviendront actives.

4°) On peut tenir compte dans une certaine mesure de la largeur des bandes observées lorsqu'elles sont isolées. Dans une vibration de valence antisymétrique, tous les atomes interviennent et, par suite, la largeur qui est fonction du « moment de transition » $(\partial\mu/\partial q)$ doit être grande. Par contre, dans une vibration de déformation qui ne fait intervenir que les atomes périphériques la largeur doit être plus faible.

De même si une fréquence inactive telle que ν_1 d'un tétraèdre devient active, on pourra s'attendre à trouver la bande correspondante étroite.

5°) Pour expliquer l'anisotropie observée nous utiliserons les caractères de symétrie chaque fois qu'il sera possible de le faire sans de trop grandes complications.

Ainsi, bien que pour la plupart des cristaux étudiés, il ne soit pas possible d'effectuer la distinction simplificatrice entre « vibrations internes » et « vibrations externes », au sens habituel des termes, il sera quand même possible d'identifier, dans les spectres obtenus, des groupes de bandes correspondant à telle vibration d'un motif élémentaire.

C'est ce qu'ont déjà fait Schaefer, Matossi et Wirtz [25] à partir des spectres de réflexion de divers silicates parmi lesquels la phénacite et le béryl. Ces spectres avaient été obtenus en lumière

naturelle, sur une face normale à l'axe optique, pour les cristaux uniaxes et sous une incidence d'environ 20° ; il en résultait une superposition partielle de plusieurs spectres principaux d'où une interprétation plus délicate. Les résultats obtenus par ces auteurs nous ont cependant été très utiles pour nous permettre de proposer les attributions suivantes de bandes.

B. — IDENTIFICATION DE CERTAINS GROUPEMENTS DE BANDES

a) **Dioptase.** — Dans le dioptase le groupement SiO_4 a une individualité très nette, du fait de la grosseur des atomes de cuivre, et les bandes de réflexion obtenues correspondent en première approximation aux seules vibrations du tétraèdre SiO_4.

Dans le spectre obtenu avec le champ électrique normal à l'axe optique, le groupe de bandes de plus fortes fréquences (maxima à 937, 960 et 1 018 cm^{-1}) correspond à la vibration ν_3 et le groupe de plus faible fréquence (maxima à 475, 510 et 570 cm^{-1}) à ν_4.

Pour l'autre orientation du champ électrique, on retrouve ν_3 à 887,5 et 996 cm^{-1} et ν_4 à 527 et 606,5 cm^{-1}. La bande relativement étroite située à 777,5 cm^{-1} correspond vraisemblablement à ν_1 rendue active.

b) **Phénacite.** — Dans la phénacite, les tétraèdres BeO_4 sont enchaînés entr'eux par l'intermédiaire des sommets tandis que les tétraèdres SiO_4 sont isolés les uns des autres.

Il en résulte que le couplage sera sensible entre vibrations de même fréquence de groupes BeO_4 voisins et aura pour effet de dédoubler ou d'élargir les bandes correspondantes. Par contre, il n'y aura pas de couplage direct entre les vibrations des différents groupes. SiO_4 et les bandes résultantes seront moins larges.

Les tétraèdres BeO_4 et SiO_4 ayant des dimensions peu différentes et l'atome de béryllium étant plus léger que l'atome de silicium, les fréquences du BeO_4 seront supérieures à celles de SiO_4 mais resteront voisines.

Nous adopterons dans ses grandes lignes l'attribution donnée par Schaefer, Matossi et Wirtz aux différents maxima du spectre de réflexion correspondant à l'orientation du champ électrique perpendiculairement à l'axe optique soit :

— maximum large vers 1015 cm^{-1} : vibration ν_3 de BeO_4
— maxima à 902 et 947,5 cm^{-1} — ν_3 — SiO_4
— — 687,5 ; 716 et 743 cm^{-1} — ν_4 — BeO_4
— — 560 et 585 cm^{-1} — ν_4 — SiO_4

Ces auteurs proposaient, sous toutes réserves, l'attribution de la bande étroite située à 787,5 cm^{-1} à la vibration activée ν_1 de SiO_4. Nous pensons, sous toutes réserves également qu'il s'agit là plutôt de la vibration ν_1 de BeO_4.

A l'appui de ceci on peut remarquer que cette bande n'apparaît, pour la même orientation du champ électrique, ni dans le spectre du dioptase ni dans celui de la troostite [25] structurellement isomorphe de la phénacite. On peut penser aussi que, dans la phénacite, le tétraèdre BeO_4 ayant une individualité moins nette sera plus facilement déformé que le tétraèdre SiO_4.

L'attribution des bandes du second spectre principal se font facilement par simple comparaison avec le premier :

maximum large à 1 050 cm^{-1} : vibration ν_3 de BeO_4.
maxima à 899 et 956 cm^{-1} : vibration ν_3 de SiO_4
— 776 et 817,5 cm^{-1} — ν_4 de BeO_4
— 565 et 620 cm^{-1} — ν_4 de SiO4

La comparaison avec les spectres du dioptase est instructive ; elle permet de constater que les bandes dues aux vibrations de SiO_4 se retrouvent dans les spectres correspondants avec sensiblement la même forme et les mêmes fréquences. Cette similitude permet de penser que, dans les spectres de la phénacite, la vibration ν_3 de SiO_4 pourrait intervenir partiellement dans la bande large située à 1 015 cm^{-1} pour E perpendiculaire à l'axe optique et la vibration ν_1 de SiO_4 dans la bande située à 817,5 cm^{-1} pour E parallèle à l'axe.

c) **Hambergite.** — Comme dans le cristal précédent, les tétraèdres BeO_4 de l'hambergite sont liés entr'eux par l'intermédiaire des sommets d'où couplage et, par suite, élargissement ou dédoublement des bandes.

Les triangles BO_3, sensiblement équilatéraux, sont isolés les uns des autres. Du fait de leur forte cohésion et de la légèreté de l'atome de bore leurs vibrations de plus fortes fréquences sont nettement distinctes de celles des BeO_4. On identifie par suite facilement la vibration ν_3 de BO_3 avec les maxima observés.

à 1430 cm^1 pour E parallèle à n_p
à 1 315 cm^1 pour E parallèle à n_m
et à 1 332,5 et 1 435 cm^{-1} pour E parallèle à n_g.

Les plans des triangles BO_3 étant tous orientés parallèlement à la direction n_g, la vibration ν_2 qui développe un moment électrique normal au plan du triangle ne doît pas apparaître dans le spectre correspondant à E parallèle à n_g. De plus, en calculant la somme géométrique, des moments produits par ν_2 dans chaque triangle BO_3

de la maille cristalline on peut prévoir que la bande ν_2 doit être fortement marquée dans la direction n_p et faiblement dans la direction n_m.

Ces considérations permettent d'attribuer à ν_2 de BO_3 la bande fortement polarisée observée à 1160 cm^{-1} pour E parallèle à n_p et qui, très faible, apparaît à 1155 cm^{-1} pour E parallèle à n_m.

La vibration ν_1 de BO_3 qui se situerait vers 880 cm^{-1} [26] reste vraisemblablement inactive.

Quant à la vibration ν_4 elle doit correspondre aux maxima observés :

à 595 cm^{-1} et 651 cm^{-1} pour E parallèle à n_p
à 646 cm^{-1} pour E parallèle à n_m
à 638 cm^{-1} pour E parallèle à n_g.

Cette vibration doit d'ailleurs être fortement couplée à la vibration ν_4 de BeO_4 ce qui explique sa fréquence accrue.

Les vibrations dues aux groupes BO_3 étant ainsi déduites, on peut proposer l'identification suivante des bandes dues aux tétraèdres BeO_4 :

1°) pour E parallèle à n_p :

maxima à 803-850 à 934 cm^{-1}	vibration ν_3 de BeO_4
maximum à 775 cm^{-1}	vibration ν_1 —
maxima à 703, 732 et 742,5 cm^{-1}	vibration ν_4 —
maximum à 472,5 cm^{-1}	vibration ν_2 —

2°) pour E parallèle à n_m :

maximum à 887,5 cm^{-1}	vibration ν_3
maxima à 740, 781 et 805 cm^{-1}	vibration ν_4
maximum à 466 cm^{-1}	vibration ν_2

3°) pour E parallèle à n_g :

maximum à 855 cm^{-1}	vibration ν_3
maxima à 765 et 796 cm^{-1}	vibration ν_4
maximum à 462 cm^{-1}	vibration ν_2

Les vibrations ν_1 et ν_2 peuvent en effet être supposées activées par la déformation du tétraèdre BeO_4 due à la présence de l'atome d'oxygène du OH non lié directement au bore. Les bandes correspondantes doivent être étroites ce qui justifie notre attribution.

Les maxima situés à 805 cm^{-1} pour E parallèle à n_m et à 796 cm^{-1} pour E parallèle à n_g pourraient également être attribuées à la vibration ν^1 (*).

(*) Cette interprétation des spectres de réflexion de la phénacite et de l'hambergite a fait l'objet d'une communication au Colloque de Spectroscopie Moléculaire de Bologne en septembre 1959. La publication correspondante doit être éditée incessamment par Pergamon Press (Oxford).

d) **Chrysobéryl.** — Les octaèdres AlO_6 et les tétraèdres BeO_4 qui constituent le réseau de chrysobéryl ont des fréquences de vibration très voisines, il s'ensuit que l'effet de couplage, relativement important, complique l'interprétation des spectres. En particulier, on peut supposer que le couplage risque de se produire d'une part entre la vibration ν_3 de BeO_4 et les vibrations de valence symétriques, plus ou moins activées, de AlO_6, d'autre part entre la vibration, ν_4 du tétraèdre et les vibrations actives ν_3 et ν_4 de l'octaèdre.

Nous pouvons ainsi penser à l'attribution suivante :

1°) Pour E parallèle à n_p :

bande large à 1 007-1 034 cm^{-1}	vibration	ν_3 de BeO_4
bande étroite à 783 cm^{-1}	—	ν_1 de BeO_4
bande à 670 cm^{-1}	—	ν_4 de BeO_4
maxima à 527, 560 et 602,5 cm^{-1}	—	ν_3 et ν_4 de AlO_6

enfin le maximum qui s'ébauche vers 460 cm^{-1} doit correspondre à la vibration ν_2 de BeO_4.

2°) Pour E parallèle à n_g :

Bande très large vers 750-845 cm^{-1} vibration ν_3 de BeO_4 couplée à des vibrations activées de AlO_6 (vraisemblablement ν_1 et ν_2) :

maxima à 601 et 640 cm^{-1}	vibration ν_4 de BeO_4
maxima à 507,5 et 566 cm^{-1}	vibration ν_3 et ν_4 de AlO_6
maximum vers 460 cm^{-1}	vibration ν_2 de BeO_4

3°) Pour E parallèle à n_m :

maxima à 765, 825 et 957,5 cm^{-1} (plus ou moins couplée)	vibration ν_3 de BeO_4
maxima à 637 et 665 cm^{-1}	vibration ν_4 de BeO_4
maxima à 512,5 et 541 cm^{-1}	vibration ν_3 et ν_4 de AlO_6
maximum voisin de 460 cm^{-1}	vibration ν_2 de BeO_4

On peut observer, dans ces spectres de chrysobéryl, des bandes remarquablement larges et hautes ; on peut alors prévoir, pour les vibrations correspondantes ,d'une part un déplacement important de charges électriques et, d'autre part, un coefficient d'amortissement faible.

e) **Béryl** :

Dans le béryl, les SiO_4 sont enchaînés par groupes de six pour former des anneaux Si_6O_{18}.

La mise en commun d'un sommet entre deux tétraèdres SiO_4 d'un même anneau a pour effet de diminuer la distance Si - O et, corrélativement, d'augmenter la fréquence de la vibration ν_3 donc de la rapprocher de la fréquence correspondante du motif BeO_4.

Chaque tétraèdre SiO_4 a ainsi deux sommets partagés avec d'autres SiO_4 et deux autres sommets mis en commun avec des BeO_4 ou AlO_6, il en résulte une certaine dissymétrie qui doit rendre active la vibration ν_1. D'autre part, les six atomes de silicium, d'un même anneau sont placés dans un plan de symétrie du cristal normal à l'axe d'ordre 6 ; ce plan qui passe sensiblement par les sommets mis en commun pour la formation de l'anneau, peut être considéré, en première approximation, comme un plan de symétrie pour chaque tétraèdre SiO_4. Par suite, la vibration activée ν_1 doit être symétrique par rapport à ce plan et donc développer un « moment de transition » contenu dans ce plan. La bande correspondante ne pourra donc apparaître que pour E normal à l'axe d'ordre 6.

Nous adoptons l'attribution faite par SCHAEFER, MATOSSI et WIRTZ pour E perpendiculaire à l'axe optique soit :

maximum à 1 243 cm^{-1}	vibration ν_3 de BeO_4
maxima à 972,5 et 1020 cm^{-1}	vibration ν_3 de SiO_4
maximum à 801 cm^{-1}	vibration ν_1 de SiO_4
maximum à 680 cm^{-1}	vibration ν_4 de BeO_4
maximum à 590 cm^{-1}	vibration ν_3 et ν_4 de AlO_6
maxima à 495 et 522,5 cm^{-1}	vibration ν_4 de SiO_4

Les bandes de plus faible fréquence sont, comme toujours d'identification plus délicate. En particulier, pour les maxima à 680 et 590 cm^{-1}, on peut hésiter, comme l'ont fait les auteurs précités, entre l'attribution indiquée et l'attribution inverse.

Pour l'autre orientation du champ électrique, le spectre est plus simple et nous proposons les attributions suivantes des bandes observées :

maximum large à 962 cm^{-1} : vibration ν_3 de SiO_4
combinée à la vibration ν_3 de BeO_4

maximum à 742 : vibration ν_4 de BeO_4

maxima faibles à 507,5 et 525 cm^{-1} : vibrations ν_3 et ν_4 de AlO_6

maxima à 465 et 475 cm^{-1} vibration ν_2 de BeO_4
couplée à la vibration ν_4 de SiO_4

Ces quatre dernières bandes résultent d'ailleurs de vibrations fortement couplées entr'elles et l'attribution que nous proposons est aléatoire.

f) **Oxyacétate de béryllium** :

Dans ce cristal cubique, les molécules $Be_4O\ (CH_3CO_2)_6$ sont reliées lâchement entr'elles et, en première approximation, ce sont leurs vibrations qui déterminent le spectre de réflexion. Chacune de ces molécules a la symétrie T et admet par suite comme seules vibrations actives les vibrations de type F_2 soit ν_3 et ν_4.

La vibration ν_3 de chaque tétraèdre élémentaire BeO_4 doit correspondre à la vibration ν_3 de l'ensemble de la molécule dans laquelle les quatre atomes de béryllium oscillent par rapport à l'ensemble des oxygènes. Cette vibration, du fait de sa fréquence et de la structure de la molécule, doit être fortement couplée à la vibration de déformation angulaire ν_2 du radical CO_2 et c'est elle qui doit déterminer essentiellement la bande de réflexion très nette observée à 792 cm^{-1}.

La faible bande à 983 cm^{-1} doit correspondre à la vibration de valence C—C tandis que les maxima à 1487 et 1637 cm^{-1} doivent représenter les vibrations de valence ν_1 et ν_3 de CO_2, couplées à la vibration de déformation ν_4 des tétraèdres BeO_4.

On peut s'étonner de rencontrer la vibration ν_4 de BeO_4 vers des fréquences aussi fortes mais en fait cette vibration fait surtout intervenir les liaisons extérieures au tétraèdre et ici il s'agit surtout des liaisons C—O qui imposent leur fréquence.

C — EFFET DE REFROIDISSEMENT SUR LES SPECTRES DE RÉFLEXION

Très souvent l'élargissement d'une bande de réflexion résulte de l'association de plusieurs maxima et il peut être utile de chercher à en obtenir une séparation même partielle.

Or la largeur de chaque maxima est due, en partie, à un effet d'anharmonicité et de combinaison entre les différentes vibrations principales du cristal qui ne sont indépendantes qu'en première approximation [27]. Aussi, un abaissement de température peut être intéressant dans la mesure où il peut modifier de façon sensible la répartition des ondes élastiques qui contribuent à l'élargissement de chaque maxima.

L'énergie moyenne d'une onde déduite de la formule de Boltzmann est :

$$E = h\nu' \left[\frac{1}{\exp.\ (h\nu'/kT) - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

où ν' désigne la fréquence de l'onde en hertz.

Si on fait varier la température absolue T de 300° K à 100° K par exemple, les ondes élastiques dont les nombres d'ondes (dans le vide) sont égaux ou supérieurs à 1.000 cm^{-1} n'auront pas leur énergie sensiblement modifiée ; par contre, les ondes élastiques dont le nombre d'onde est voisin de 100 cm^{-1} verront leur énergie multipliée par un facteur d'environ 0,4 donc sensiblement réduite. Il en résulte, qu'un tel abaissement de température modifiera alors les effets de couplage dans lesquels ces ondes interviennent.

Donc, si dans un cristal des liaisons lâches permettent des vibrations du réseau de basses fréquences on pourra s'attendre à ce qu'un tel refroidissement modifie la forme des bandes de réflexion plus proches du visible, par réduction de leur couplage avec ces ondes de basses fréquences. Le peu de dureté d'un cristal sera un indice de l'existence de telles liaisons lâches.

Parmi les cristaux que nous avons étudiés, le dioptase et l'oxyacétate remplissent ces conditions. Le dioptase ne nous intéressant pas directement nous nous sommes limités à l'étude de l'oxyacétate.

Son refroidissement à —130°C a permis une décomposition partielle de la bande située à 792 cm^{-1} (fig. 23), décomposition à peine ébauchée à la température ordinaire et qui doit avoir pour effet de séparer plus nettement les contributions de la vibration ν_3 de BeO_4 et de la vibration de déformation angulaire ν_2 du radical CO_2.

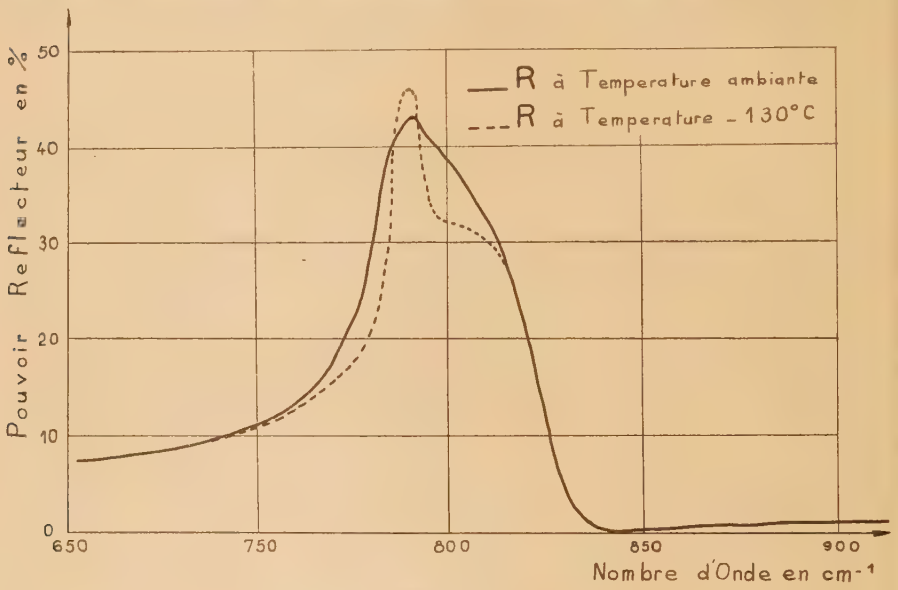


FIG. 23

Par contre, un essai effectué sur la phénacite jusque vers —160° C n'a montré aucune modification sensible du spectre de réflexion. La phénacite est, en effet, un minéral dur et sa structure ne fait intervenir que des liaisons fortes.

Dans un de nos articles précédemment cité [14], nous avons étudié également l'effet d'un abaissement de température sur le spectre de transmission du gypse entre 5 900 et 8 300 cm^{-1} c'est-à-dire dans la région des vibrations de valence des molécules d'eau du cristal : là encore on observait un affinement des bandes par réduction du couplage avec les vibrations du réseau faisant intervenir les atomes d'hydrogène.

Sur ces exemples et sur d'autres [28] [29] on peut constater que l'effet du refroidissement, sur une bande de réflexion, peut se traduire, d'une part, par une diminution de la largeur et, d'autre part, par une augmentation du maximum. Ceci montre que la largeur d'une bande de réflexion n'est pas uniquement fonction du « moment de transition » de la vibration correspondante contrairement à ce qu'on peut conclure [30] en ne tenant compte que d'une théorie simplifiée de la dispersion telle que celle que nous avons développée au chapitre VI et qui suppose l'harmonicité et l'indépendance des différentes vibrations principales. De ce point de vue, cette théorie ne peut être considérée que comme une première approximation, d'ailleurs souvent suffisante ; cette théorie montre, par contre, que la valeur maximum du pouvoir réflecteur est fonction de l'amortissement, il est alors possible d'inclure l'effet des vibrations lointaines dans la constante d'amortissement et par suite d'expliquer l'effet du refroidissement sur le maximum.

D. — CONCLUSION

Caractéristiques du groupement BeO_4

Les attributions de bandes de réflexion que, nous venons de proposer, sous toutes réserves, sont résumées dans le tableau donné à la fin de ce chapitre.

On peut faire les remarques suivantes :

1°) La vibration ν_3, d'un tétraèdre étant caractéristique de ses liaisons internes, la faiblesse du déplacement de la bande correspondante sera un indice de la forte individualité du tétraèdre.

C'est ce qu'on observe pour SiO_4, la bande correspondante à ν_3 se plaçant de façon sensiblement régulière entre 900 et 1000 cm^{-1}, Il en est ainsi pour beaucoup de silicates comme l'ont montré Schaefer, Matossi et Wirtz [25], le déplacement régulier de cette bande vers les hautes fréquences étant généralement fonction du degré d'enchaînement des SiO_4 entr'eux.

Par contre, pour BeO_4, les déplacements de la bande ν_3 sont beaucoup plus importants soit d'un cristal à un autre, soit d'un spectre principal à un autre d'un même cristal. Sa fréquence est fonction de la distance Be—O qui est, en angstroms, d'environ 1,6 pour la phénacite, 1,56 à 1,65 pour l'hambergite, voisine de 1,32 pour le béryl et 1,62 à 1,66 pour l'oxyacétate.

Le tétraèdre BeO_4 semble facilement déformable sous l'influence de ses liaisons externes, ce qui explique, en partie, la forte anisotropie de la vibration ν_3, observée notamment pour le béryl et le chrysobéryl, Dans le béryl chaque tétraèdre BeO_4 est comprimé dans une direction normale à l'axe optique et il doit exister une déformation comparable dans le chrysobéryl.

On peut en conclure que le tétraèdre BeO_4 ne possède pas une individualité aussi nette que SiO_4 ce qui est normal si on tient compte des coefficients d'électronégativité qui, selon PAULING [31] sont de 1,5 pour le béryllium, 1,8 pour le silicium et 3,5 pour l'oxygène. L'oxygène étant ainsi chimiquement plus voisin du silicium forme avec lui des liaisons de caractère plus nettement covalent qu'avec le béryllium.

De même pour le bore d'électronégativité 2, dans le même échelle, les liaisons avec l'oxygène sont assez fortement covalentes. Par suite le triangle BO_3 a une forte individualité, sa vibration ν_3 se retrouve toujours sensiblement aux environs de 1400 cm^{-1}, par exemple pour l'acide borique [28].

2°) La vibration ν_4 d'un tétraèdre fait intervenir ses liaisons externes. Pour la plupart des cristaux étudiés, il s'agit de liaisons analogues intéressant les atomes d'oxygène ; c'est ce qui explique que la bande correspondante se place assez régulièrement.

Par contre, pour l'oxyacétate, la vibration ν_4 faisant intervenir la liaison C—O sa fréquence est beaucoup plus grande.

3°) Une bande de réflexion étant d'autant plus haute que l'amortissement de la vibration est faible, on peut conclure à un faible amortissement des oscillations dans la plupart des composés étudiés, notamment dans la phénacite, l'hambergite et surtout le chrysobéryl. Par contre, pour l'oxyacétate l'amortissement est plus important, nous avons vu qu'il était dû, en partie, à l'action des vibrations de basse fréquence du réseau.

La molécule d'oxyacétate de béryllium ayant une forte individualité ses vibrations ne sont guère modifiées lorsque l'état physique change : en solution liquide dans le nujol ou solide dans le bromure de potassium on observe un maximum d'absorption à 787-816 cm^{-1} [32]. Il sera intéressant de vérifier si cette bande se retrouve à la même place à l'état gazeux, ce que nous nous proposons de faire.

Ce cristal, relativement simple, sera d'ailleurs étudié plus en détail au chapitre VII.

ATTRIBUTION DES BANDES

Dioptase ($Cu\ SiO_3\ H_2O$)

	Fréquence ν_M de chaque maximum	Pouvoir réflecteur R_M correspondant	Aspect des bandes	Identification
E ⊥ A_3	475 cm^{-1}	27 %	moy. hautes et séparées	ν_4 de SiO_4
	510	33		
	570	30		
	937	55	hautes et peu séparées	ν_3 de SiO_4
	960	62		
	1018	69	— haute et larg.	
E // A_3	527	33	— moy. haute	ν_4 de SiO_4
	606,5	9,5	— très faible	
	777,5	48	— moy. haute, étr.	— ν_1 de SiO_4
	887,5	14	— faible	ν_3 de SiO_4
	996	57	— large	

hénacite (Be_2SiO_4)

	ν_M	R_M	Aspect	Identification
	560 cm^{-1}	38 %	moyennement	ν_4 de SiO_4
	585	61	hautes	
	687,5	77	hautes	
	716	73	et	ν_4 de BeO_4
E ⊥ A_3	743	77	peu séparées	
	787,5	71	— haute et étr.	— ν_1 de BeO_4
	902	65	hautes et net.	ν_3 de SiO_4
	947,5	75	séparées	
	1015	82	— large et haute	— ν_3 de BeO_4 (+ν_3 de SiO_4)
	565	32 %	faibles	ν_4 de SiO_4
	620	39		
	776	82	hautes	
E//A_3	817,5	79	et peu séparées	ν_4 de BeO_4 (+ν_1 de SiO_4)
	899	33	— faible	ν_3 de SiO_4
	956	84	haute	
	1050	82	et large	— ν_3 de BeO_4

ambergite (Be_2BO_3OH)

	ν_M	R_M	Aspect	Identification
	472,5 cm^{-1}	48	— fine	— ν_2 de BeO_4
	550	21	— très peu marquée	
	595	28	faibles	ν_4 BO_3
	651	31		
	703	43		
E//n_p	732	51	moy. hautes et assez peu sép.	ν_4 de BeO_4
	742,5	61		
	775	72	— haute et étr.	— ν_1 de BeO_4
	803	73	ensemble	
	850-855	87	large et peu	ν_3 de BeO_4
	934	28,5	séparé	
	1160	42	— moyenne	— ν_2 de BO_3
	1430	36	— moyenne	— ν_3 de BO_3
	466	28	— fine et faible	— ν_2 de BeO_4
	646	27	— faible	— ν_4 de BO_3
	740	73	ens. large	
E//n_m	781	57	et peu	ν_4 de BeO_4
	805	39	séparé	
	887,5	78	— large et haute	— ν_3 de BeO_4
	1155	14	— faible	— ν_2 de BO_3
	1315	64	— large et haute	— ν_3 de BO_3
	462	29	— fine et faible	— ν_2 de BO_4
	638	30,5	— faible	— ν_4 de BO_3
	765	88	ens. large, haut,	
E//n_g	796	75,5	peu séparé	ν_4 de BeO_4
	855	87,5	— haute et large	— ν_3 de BeO_4
	1332,5	78	ens. large, haut	
	1435	39	et peu séparé	ν_3 de BO_3

Chrysobéryl (Al_2BeO_4)

	νM	RM	Aspect	Identification
E//n_p	527 cm^{-1}	68,5	ensemble haut	ν_3-ν_4 de AlO_6
	560	79,5	large et peu	
	602,5	46	séparé	
	670	70	— haute et large	— ν_4 de BeO_4
	783	44,5	— moy. haute	— ν_1 de BeO_4
	1007,5	52	ensemble très	ν_3 de BeO_4
	1034	53	large	
E//n_g	507,5	62	— haute	ν_3-ν_4 de AlO_6
	566	64	— haute et large	
	601	34	faibles	ν_4 de BeO_4
	640	35		
	750	78,5	ens. haut et	ν_3 de BeO_4 + vib.
	845	75	très large	activités de AlO_6
E//n_m	512,5	98 %	très haute	ν_3 et ν_4 de AlO_6
	541	78		
	627	86	haute	ν_4 de BeO_4
	665	45		
	765	73,5	ensemble	ν_3 de BeO_4
	825	88,5	haute et	
	957,5	16	large	

Béryl — (Al_2 [Si_6 O_{12}] Be_3)

	νM	RM	Aspect	Identification
E ⊥ A_6	495 cm^{-1}	59	assez hautes	ν_4 de SiO_4
	522,5	51	et séparées	
	590	28	— faible	— ν_3 et ν_4 de AlO_6
	680	34	— moy. haute	— ν_4 de BeO_4
	801	20	— faible et large	— ν_1 de SiO_4
	972,5	30	ensemble larges	ν_3 de SiO_4
	1020	11	moy. haut	
	1243	49	— large	— ν_3 de BeO_4
E//A_6	465	62	haute	ν_2 de BeO_4 +
	475	54		ν_4 de SiO_4
	507,5	8,5	très faibles	ν_3 de ν_4 de AlO_6
	525	12		
	742	42	— large	— ν_4 de BeO_4
	962	64	— haute et large	— ν_3 de SiO_4 + ν_3 de BeO_4

Oxyacétate de béryllium (BeO_4 [CH_3 CO_2]$_6$)

	νM	RM	Aspect	Identification
lumière	792 cm^{-1}	42	— moy. haute, isolée	ν_3 de BeO_4 + ν de déformation de CO
naturelle	983	4	— très faible	— ν de valence C — C
	1487	13	faibles et net.	ν de valence de CO
	1637	18	séparées	+ ν_4 de BeO_4

CHAPITRE VI

THÉORIES DE LA DISPERSION DANS LES SOLIDES

A — INTRODUCTION

Les théories de la dispersion dans les solides permettent, dans les cas simples, de relier le spectre de réflexion aux constantes optiques et à certaines caractéristiques dynamiques et structurales des corps étudiés.

Les propriétés optiques infrarouges étant déterminées par les oscillations peu anharmoniques de centres chargés dont les masses sont importantes, l'emploi de la mécanique et de l'électrodynamique classique peut être considéré comme fournissant une approximation satisfaisante. Les théories classiques de LORENTZ [33] et de DRUDE [34] notamment conduisent à des résultats simples mais ne sont applicables, dans l'infrarouge, qu'aux cristaux cubiques diatomiques. M. BORN et K. HUANG [35] on repris le problème dans le cas très général du solide anisotrope, dont la maille cristalline renferme un nombre quelconque d'atomes et qui est éclairé d'une façon quelconque : les formules auxquelles ils aboutissent sont évidemment peu maniables.

Il nous a paru utile de reformuler l'essentiel de la théorie classique de la dispersion en nous plaçant dans un cas intermédiaire qui, tout en étant plus général que celui des cristaux cubiques diatomiques, est beaucoup plus simple que celui considéré par BORN et HUANG tout en correspondant, pratiquement, à de nombreuses possibilités de mesures. Pour cette formulation, nous avons utilisé les coordon-

nées normales qui tout en simplifiant les calculs, présentent, en outre, l'avantage de faire apparaître le « moment de transition » $(\partial\mu/\partial q)$ relatif à la maille « moment de transition » dont dépendent directement les phénomènes d'absorption et de réflexion infrarouges [36].

Les formules de dispersion obtenues seront utilisées au chapitre suivant à l'étude d'un maximum de réflexion isolé.

B — LIMITATION DU PROBLÈME

1°) Nous nous limiterons à l'étude des solides anisotropes dont la symétrie est au moins égale à celle du système orthorhombique : dans ces conditions, les axes principaux des différents tenseurs que nous aurons à considérer coïncideront avec les axes de symétrie orthogonaux OX_1, OX_2, OX_3 du cristal choisis comme axes de coordonnées. Pratiquement, tous les corps que nous avons étudiés satisfont à cette condition.

2°) Les conditions expérimentales permettant la meilleure interprétation des spectres seront supposées remplies, à savoir : face réfléchissante parallèle à un des plans de symétrie du cristal, incidence normale pour tous les rayons utilisés et vibration lumineuse orientée selon un des axes de symétrie OX_α (soit $\vec{E} = E_\alpha$ et $E\beta = O$).

Nos mesures correspondent à ce cas idéal avec une bonne approximation.

3°) Toute absorption d'une radiation infrarouge par un cristal implique l'intéraction entre une onde électromagnétique et une onde élastique du cristal de même longueur d'onde. Cette longueur d'onde étant très grande pour une onde élastique, la fréquence qui lui correspond est très voisine d'une fréquence principale [36] ; nous les supposerons confondues et raisonnerons donc sur les vibrations principales.

On sait que dans ces vibrations principales, tous les atomes congruents vibrent en phase avec la même amplitude ce qui permet de ramener leur étude à celle des vibrations d'un ensemble de g atomes dont le groupe de symétrie est isomorphe du groupe infini du cristal [37] [38].

Cet ensemble ainsi défini constitue une maille élémentaire dont les dimensions sont très petites par rapport à la longueur d'onde infrarouge. Il sera donc possible de faire abstraction de la propagation dans les équations de mouvement.

Pour conduire à terme certains calculs, nous serons obligés de faire d'autres approximations que nous indiquerons au fur et à mesure.

C — VIBRATIONS FORCÉES des OSCILLATEURS ATOMIQUES.

Les phénomènes de dispersion font intervenir les vibrations forcées des atomes de la maille élémentaire ; nous négligerons donc leurs oscillations propres dans les équations de leur mouvement.

Les grandeurs électriques seront désignées par les notations habituelles et nous emploierons pour les relier le système électrostatique C.G.S.

Soit :

$\vec{E}$ = Champ électrique macroscopique de l'onde électromagnétique à l'intérieur du cristal ;

$\vec{E'}$ = Champ électrique effectif agissant sur le mouvement des oscillateurs ;

$\vec{D}$ = Vecteur déplacement électrique ;

$\vec{P}$ = Vecteur polarisation ;

$\vec{\mu}$ = Moment électrique de la maille cristalline ;

N = Nombre de mailles par unité de volume ;

ε = Tenseur diélectrique.

Pour l'étude envisagée, nous n'aurons à considérer, pour ces différentes grandeurs que leur partie variable imposée par le champ électrique $\vec{E}$; par suite, et du fait de nos hypothèses simplificatrices nous aurons :

$$\vec{E} = E_\alpha \text{ d'où : } \vec{D} = \varepsilon_\alpha E\alpha = D_\alpha$$

(avec ε_α = constante), et, par suite, :

$$\vec{P} = (\vec{D} - \vec{E}) / 4\pi = P_\alpha , \qquad \vec{\mu} = \vec{P}/N = \mu_\alpha .$$

Il convient de remarquer ici que la maille, telle que nous l'avons définie au paragraphe précédent, peut contenir différents motifs possédant chacun un moment électrique variable $\vec{m}$; par suite $\vec{\mu} = \Sigma\vec{m}$. La condition $\vec{\mu} = \mu_\alpha$ n'implique évidemment pas $\vec{m} = m_\alpha$.

Nous poserons : $\vec{E'} = \vec{E} + 4\pi\, b\vec{P}$

Le champ effectif $\vec{E'}$ agissant sur le mouvement des centres chargés est ainsi exprimé sous la forme habituelle [39] [40]. Rappelons que le terme $(-4\pi\, b\vec{P})$ représente le champ créé par la polarisation et qui, par suite, vient en déduction du champ total dans les équations du mouvement où figurent par ailleurs les actions entre

les différents atomes. On admet généralement que la valeur $b = 1/3$ fournie par un calcul simple est approximativement valable pour un cristal cubique.

Ici : $\vec{E'} = E'_\alpha = E_\alpha + 4\pi b_\alpha P_\alpha$ (avec b_α = constante).

Les différents vecteurs électriques sont donc orientés parallèlement à l'axe de symétrie OX_α.

Nous désignerons par $x_{h\alpha}$ la composante selon OX_α du déplacement de l'atome h à partir de sa position d'équilibre. Les déplacements étant supposés petits, il est possible de développer la fonction potentielle propre U, relative aux g atomes de la maille, en série de Taylor, en fonction des déplacements $x_{h\alpha}$, $x_{k\beta}$ soit :

$$U = U_o + \sum_h \sum_\alpha \left(\frac{\partial U}{\partial x_{h\alpha}}\right) x_{h\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{h\alpha} \sum_{k\beta} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_{h\alpha}\, \partial x_{k\beta}}\right) x_{h\alpha}\, x_{k\beta}$$

Les indices h et k variant de 1 à g et les indices α et β de 1 à 3.

Le 1er terme du développement, U_O, est une constante et n'intervient pas dans les calculs.

Le 2e terme est nul puisque U_O est un minimum de U ; les termes dont le degré est supérieur à celui du troisième seront négligés ce qui nous limite à l'étude des vibrations harmoniques.

Sous l'action du champ effectif $\vec{E'}$ ce potentiel s'accroît d'un terme électrostatique égal à $-\vec{E'} \cdot \vec{\mu}$ (les vitesses restant faibles nous négligerons le terme électromagnétique), d'où finalement :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{h\alpha} \sum_{k\beta} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_{h\alpha}\, \partial x_{k\beta}}\right) x_{h\alpha}\, x_{k\beta} - \vec{E'} \cdot \vec{\mu}$$

L'énergie cinétique T s'écrira :

$$T = \frac{1}{2} \sum_h \sum_\alpha m_h \dot{x}^2_{h\alpha}$$

Nous adopterons les coordonnées normales q_p au nombre de $n = 3g$ définies par :

$$x_{h\alpha} = \sum_p q_p \cdot a^p_{h\alpha}$$

les coefficients $a^p_{h\alpha}$ étant choisis de façon à faire disparaître les termes rectangles dans l'expression de U et dans celle de T et également de façon à faire disparaître tout coefficient dans cette dernière expression. Les coefficients $a^p_{h\alpha}$ étant ainsi déterminés par $9g^2$ relations [41], nous pouvons alors écrire (les k_p étant de nouveaux coefficients) :

$$U = \frac{1}{2} \sum_p k_p q_p^2 - \vec{E'} \cdot \vec{\mu}$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_p \dot{q}_p^2$$

Les équations de Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{p}_p} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_p} = - \frac{\partial U}{\partial q_p}$$

permettent alors d'écrire les équations du mouvement sous la forme simple :

$$\ddot{q}_p = - k_p q_p + \vec{E'} (\partial \vec{\mu} / \partial q_p)_o$$

nous introduirons des forces d'amortissement que nous ferons dériver d'une fonction de dissipation :

$$F = \frac{1}{2} \sum_p r_p \dot{q}_p^2$$

nous remplacerons $\vec{E'}$ par sa valeur particulière E'_α d'où :

$$\vec{E'} \cdot (\partial \vec{\mu} / \partial q_p)_o = E'_\alpha \cdot (\partial \mu_\alpha / \partial q_p)_o \text{ et nous poserons :}$$

$$(\partial \mu_\alpha / \partial q_p)_o = M_p$$

d'où les équations du mouvement au nombre de 3g :

$$\ddot{q}_p + r_p \dot{q}_p + k_p q_p = M_p E'_\alpha \qquad \text{(VI-1)}$$

chaque équation, sans second membre, conduirait à la solution :

$$(q_p)_o = (Q_p)_o \; e^{-\alpha t} \cdot \cos (\omega_p t - \varphi)$$

avec : $\alpha = r_p/2$ et $\omega^2_p = k_p - (r_p/2)^2 \simeq k_p$

nous remplacerons donc k_p par ω^2_p.

Les $(q_p)_o$ représentent les oscillations principales de l'ensemble ; les pulsations ω_p qui leur correspondent sont les pulsations propres d'un échantillon isolé de petites dimensions par rapport à la longueur d'onde de l'on de électromagnétique puisque l'annulation du second membre implique que le champ créé par la polarisation est négligeable. Physiquement, il n'est pas possible d'atteindre directement ces pulsations ω_p [42].

Ce qui nous intéresse ici ce sont les solutions des équations avec second membre qui représentent les vibrations forcées.

Le champ électrique effectif est de la forme :

$$E'_\alpha = \mathbf{E}'_\alpha \cos \omega t \text{ soit sous forme complexe ;}$$

$$E'_\alpha = \mathbf{E}'_\alpha e^{j\omega t} \quad \text{ce qui détermine la solution :}$$

$$q_p = Q_p e^{j\varphi} . e^{j\omega t} = [q_p] e^{j\omega t}$$

en portant ces expressions dans les équations du mouvement (VI-1) nous obtenons :

$$[q_p] [- \omega^2 + j\ r_p\omega + \omega^2_p] = M_p \mathbf{E}'_\alpha$$

soit :

$$[q_p] = M_p \mathbf{E}'_\alpha / [\omega^2_p - \omega^2 + j\ r_p\omega] \qquad \text{(VI-2)}$$

et en remplaçant les pulsations ω par les nombres d'onde dans le vide :

$$\nu = \omega / 2\ \pi\ c$$

(c étant la vitesse de la lumière dans le vide).

$$[q_p] = (1/4\ \pi^2\ c^2) \quad M_p \mathbf{E}'_\alpha / [\nu^2_p - \nu^2 + j f_p \nu] \qquad \text{(VI-3)}$$

en posant $f_p = r_p / 2\ \pi\ c$.

Dans le deuxième membre de l'équation (VI-3), le dénominateur devient minimum pour toute fréquence $\nu = \nu_p$ mais, simultanément, le numérateur devient minimum puisque le champ de polarisation, qui vient en déduction du champ total, dans l'expression du champ effectif $\mathbf{E}'$, passe alors par une valeur maximum. Il s'ensuit, que, en toute rigueur, l'amplitude Q_p ne peut devenir maximum pour $\nu = \nu_p$ que si l'échantillon considéré est de petites dimensions.

L'équation (VI-3) permet de retrouver les formules de Lorentz par la méthode habituelle, en explicitant le champ effectif $\mathbf{E}'_\alpha$.

D — FORMULES de DISPERSION de LORENTZ et de DRUDE

Le moment électrique $\vec{\mu}$ de la maille est fonction des déplacements des atomes, ces déplacements étant supposés petits, nous pouvons développer $\vec{\mu}$ en série limitée, en fonction des coordonnées normales, soit :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_p \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_p}\right)_0 q_p$$

le moment permanent $\vec{\mu}_0$ n'intervient pas dans la dispersion, nous devons seulement tenir compte de la partie variable :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_\alpha = \sum_p M_p q_p$$

Par suite, la polarisation est :

$$\vec{P} = P_\alpha = N \sum_p M_p q_p$$

donc :

$$4\pi [P_\alpha] = 4\pi N \sum_p M_p [q_p] = \frac{N}{\pi c^2} \sum_p \frac{M_p^2 E'_\alpha}{[\nu_p^2 - \nu^2 + j f_p \nu]} \qquad (VI\text{-}4)$$

le champ effectif défini par :

$E'_\alpha = [E_\alpha] + 4\pi b_\alpha [P_\alpha]$ étant explicité,

$$\frac{4\pi [P_\alpha]}{[E_\alpha] + 4 b_\alpha [P_\alpha]} = \frac{N}{\pi c^2} \sum_p \frac{M_p^2}{[\nu_p^2 - \nu^2 + j f_p \nu]} \qquad (VI\text{-}5)$$

en remarquant que $4\pi [P_\alpha] = (\varepsilon_\alpha - 1)[E_\alpha]$, on peut simplifier par $[E_\alpha]$ dans le premier membre, soit :

$$\frac{\varepsilon_\alpha - 1}{1 + b_\alpha (\varepsilon_\alpha - 1)} = \frac{N}{\pi c^2} \sum_p \frac{M_p^2}{[\nu_p^2 - \nu^2 + j f_p \nu]} \qquad (VI\text{-}6)$$

Remarques :

Cette formule de dispersion (VI-6) est du type de Lorentz.

Dans chacun des termes de la somme, la partie imaginaire devient vite négligeable quand ν s'écarte de la valeur ν_p.

Lorsque ν est très différent de ν_p, le terme correspondant de la somme finit par tendre vers zéro si $\nu^2 >> \nu^2_p$ ou par tendre vers une valeur constante si $\nu^2 << \nu^2_p$.

Si dans la région spectrale étudiée se trouvent m fréquences principales, les (n—m) autres fréquences s'en trouvent nettement éloignées, on peut faire apparaître des termes constants dans l'expression de la somme et écrire :

$$\frac{\varepsilon_\alpha - 1}{1 + b_\alpha(\varepsilon_\alpha - 1)} = \frac{n_o^2 - 1}{1 + b_\alpha(n_o^2 - 1)} + \frac{N}{\pi c^2} \sum_{p=\ell}^{p=\ell+m} \frac{M_p^2}{\left[\nu_p^2 - \nu^2 + j f_p \nu\right]} \qquad (VI-7)$$

La constante n_0 ainsi définie par cette équation représente la contribution, à l'indice de réfraction, des (n—m) vibrations éloignées.

On peut ramener les formules de Lorentz à une forme de Drude comme l'ont montré, en négligeant l'amortissement, HERZFELD et WOLF [43] en se limitant à l'étude de deux termes et KRISHNAN et ROY [44] en considérant un nombre quelconque de termes.

Pratiquement, si on veut calculer sans trop de difficultés les constantes intervenant dans la formule de Drude ainsi obtenue, il est nécessaire de se limiter à un très petit nombre de termes.

Cette transformation présente l'avantage de conduire à une formule plus maniable et de faire apparaître de nouvelles fréquences qui sont les fréquences propres d'un échantillon de cristal dont les dimensions sont grandes vis-à-vis de la longueur d'onde, c'est-à-dire les fréquences propres qu'il est possible d'atteindre expérimentalement de façon directe [42].

Nous poserons :

$$Q = \frac{N}{\pi c^2} \sum_{p=\ell}^{p=\ell+m} \frac{M_p^2}{\left[\nu_p^2 - \nu^2 + j f_p \nu\right]}$$

Le développement de l'expression (VI-7) conduit alors à :

$$\varepsilon_\alpha = n^2_o + d^2 Q \,/\, (1 - b_\alpha\, d\, .\, Q) \qquad (VI-8)$$

où $d = 1 + b_\alpha (n^2_o - 1)$

Pour un cristal cubique en adoptant la valeur :

$$b_\alpha = b = 1/3, \quad \text{on a :} \quad d = (n^2_0 + 2) / 3$$

Nous ne développerons cette formule que dans deux cas simples :

1°) S'il n'y a qu'une seule vibration principale dans la région considérée :

$$Q = (N/\pi c^2)\, M^2_p/[\nu^2_p - \nu^2 + j\, f_p\, \nu]$$

et la relation (VI-8) devient :

$$\varepsilon_\alpha = n^2_0 + \rho\ /\ [\nu^2_0 - \nu^2 + j\, f\, \nu] \qquad \text{(VI-9)}$$

avec : $\rho = (N/\pi c^2)\ M^2_p\ [1 + b_\alpha\ (n^2_0 - 1)]^2 = (N/\pi c^2)\ M^2_p\ .\ d^2$

et : $\nu^2_0 = \nu^2_p - b_\alpha\ (N/\pi c^2)\ M^2_p\ [1 + b_\alpha\ (n^2_0 - 1)]$

$$= \nu^2_p - b_\alpha\ (N/\pi c^2)\ M^2_p\ .\ d$$

(Nous supprimons les indices p puisque la vibration principale est unique.) Cette relation (VI-9) est une formule de Drude à un seul terme.

2°) S'il y a m fréquences principales très voisines dans la région spectrale considérée nous pouvons adopter un dénominateur commun ($[\nu^2_0 - \nu^2 + j\, f\, \nu]$ en supposant, de plus, que la constante d'amortissement f est sensiblement la même pour chacune des m vibrations ; nous obtenons alors :

$$\varepsilon_\alpha = n^2_0 + \frac{\sum_p \rho_p}{\nu^2_0 - \nu^2 + j\, f\, \nu} \qquad \text{(VI-9')}$$

relation analogue à (VI-9).

Donc, pratiquement, un maximum de réflexion apparaissant comme unique pourra être étudié au moyen d'une formule du type (VI-9) ou (VI-9') même s'il correspond à plusieurs vibrations principales de fréquences très voisines.

E – ONDES LONGITUDINALES et ONDES TRANSVERSALES

Si l'on tient compte de la propagation de l'onde élastique avec une vitesse finie, on montre (voir par exemple [39]) qu'à toute vibration principale correspondent deux fréquences différentes : l'une ν_t correspond à une onde transversale, l'autre ν_l à une onde longitudinale. En négligeant l'amortissement, on définit :

— l'onde élastique transversale par $\vec{E} = 0$

$$\text{et : } \vec{D} = 4\pi\vec{P} = D_t \neq 0$$

$$\text{d'où : } D_t / E_t = \varepsilon_t = \infty$$

— l'onde élastique longitudinale par $\vec{D} = 0$

$$\text{et : } \vec{E} = -4\pi\vec{P} = E_l \neq 0$$

$$\text{d'où : } D_l / E_l = \varepsilon_l = 0$$

(les indices t se rapportant aux vecteurs transversaux et les indices l aux vecteurs longitudinaux).

Ces relations ainsi écrites supposent implicitement que ε_t et ε_l sont des constantes.

La relation (VI-8) nous permet alors, de calculer les fréquences ν_t et ν_l ce que nous ferons en négligeant l'amortissement qui intervient peu dans la détermination des fréquences.

Soit OX_β la direction de propagation et OX_α la direction de la vibration transversale.

1°) Pour l'onde transversale $\varepsilon_\alpha = \infty$; ceci ne peut se produire d'après (VI-8) que pour $1 - b_\alpha\, d \cdot Q = 0$

Pour une vibration principale isolée cela entraîne :

$$1 - b_\alpha\,[1 + b_\alpha\,(n^2_0 - 1)]\,(N/\pi c^2)\,M^2_p/(\nu^2_p - \nu^2) = 0$$

soit :

$$\nu^2_t = \nu^2_p - b_\alpha\,(N/\pi c^2)\,M^2_p\,[1 + b_\alpha\,(n^2_0 - 1)] = \nu^2_0 \qquad \text{(VI-10)}$$

La fréquence de l'onde transversale est donc la fréquence que nous avons fait figurer dans l'équation (VI-9).

2°) Pour l'onde longitudinale la condition $\varepsilon_\beta = 0$ se traduit d'après (VI-8) par :

$$n_o^2 = \frac{-d^2.Q}{1-b_\alpha d.Q} \quad \text{ou} \quad \frac{Q.d}{n_o^2}\left[d - n_o^2 b_\beta\right] = -1$$

soit pour une vibration principale isolée :

$$\frac{N}{\pi c^2}\cdot\frac{M_p^2 d}{n_o^2}\left[d - n_o^2 b_\beta\right] = -\left[\nu_p^2 - \nu^2\right]$$

$$\nu_\ell^2 = \nu_p^2 + \frac{N}{\pi c^2}\cdot\frac{M_p^2 d}{n_o^2}\left[1 - b_\beta\right]$$

$$\text{ou :}\quad \nu_\ell^2 = \nu_p^2 + \frac{(1-b_\beta)}{n_o^2}\frac{N}{\pi c^2} M_p^2 .\left[1 + b_\beta (n_o^2 - 1)\right] \quad \text{(VI-11)}$$

Si $b_\beta = b_\alpha$, on tire de (VI-10) et (VI-11) la relation suivante :

$$\nu^2_l - \nu^2_t = (N/\pi c^2)\, M^2_p\, [1 + b_\alpha (n^2_o - 1)]^2 / n^2_o = \rho / n^2_o \quad \text{(VI-12)}$$

Nous retrouvons ainsi des résultats connus [45]. Les relations (VI-10) et (VI-11) permettent de constater que la fréquence ν_l de l'onde longitudinale est toujours supérieure à la fréquence ν_t de l'onde transversale (b_β étant inférieur à 1).

F — FACTEUR de RÉFLEXION sous l'INCIDENCE NORMALE

Rappelons que le pouvoir réflecteur sous l'incidence normale est donné par la formule :

$$R = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2} \qquad \text{(VI-13)}$$

où : n désigne l'indice de réfraction ;

et : χ désigne l'indice d'extinction.

Nous nous limiterons ici au cas simple d'une vibration principale nettement isolée ce qui se traduit par un maximum très nettement séparé dans le spectre de réflexion. Nous considérerons donc la formule (VI-9) :

$$\varepsilon_\alpha = (n_\alpha - j\,\chi_\alpha)^2 = n^2_0 + \rho \,/\, (\nu^2_0 - \nu^2 + j\,f\,\nu)$$

qui, en séparant parties réelles et parties imaginaires, conduit aux relations de Ketteler-Helmholtz :

$$\left\{ \begin{array}{l} n^2 - \chi^2 = n^2_0 + \dfrac{\rho\,(\nu^2_0 - \nu^2)}{(\nu^2_0 - \nu^2)^2 + f^2\nu^2} \\ \\ 2\,n\,\chi = \dfrac{\rho\,f\,\nu}{(\nu^2_0 - \nu^2)^2 + f^2\nu^2} \end{array} \right. \qquad \text{(VI-14)}$$

Si la fréquence varie peu dans la région spectrale considérée, on peut alors faire l'approximation suivante :

$\nu^2_0 - \nu^2 \simeq 2\,\nu\,(\nu_0 - \nu)$, qui conduit aux relations simplifiées :

$$\left\{ \begin{array}{l} n^2 - \chi^2 = n^2_0 + \dfrac{\rho\,(\nu_0 - \nu)}{2\nu\left[(\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{f}{2}\right)^2\right]} \\ \\ 2\,n\,\chi = \dfrac{\rho\left(\frac{f}{2}\right)^2}{2\nu\left[(\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{f}{2}\right)^2\right]} \end{array} \right. \qquad \text{(VI-15)}$$

L'analyse du spectre de réflexion relatif à une bande isolée permet alors, grâce à cette formule (VI-15) combinée aux formules (VI-9) et (VI-12), une détermination rapide des différentes constantes :

ν_0, n_0, ρ, f, n et χ.

CHAPITRE VII

ÉTUDE D'UNE BANDE DE RÉFLEXION ISOLÉE

A — MÉTHODE UTILISÉE

Quand dans un spectre de réflexion, une bande apparaît comme nettement séparée des autres et que sa forme est celle d'une bande unique, on peut supposer, du moins si sa largeur n'est pas trop grande, qu'elle correspond soit à une seule vibration principale soit à plusieurs de fréquences très voisines. Il est alors possible d'appliquer à cette bande isolée les résultats du chapitre précédent sous la forme des relations :

$$\varepsilon_\alpha = n^2_0 + \rho/(\nu^2_0 - \nu^2 + j f \nu) \qquad \text{(VI-9)}$$

avec : $\rho = (N/\pi c^2) \cdot d^2 \cdot M^2_p$

dans le cas d'une seule vibration principale de coordonnée normale q_p ;

et : $$\rho = (N/\pi c^2)\, d^2 \sum_{p=1}^{1+m} M^2_p$$

dans le cas de plusieurs vibrations principales voisines de coordonnées normales q_p.

$$d = 1 + b_\alpha (n^2_0 - 1) \quad \text{et} \quad M_p = \partial\mu_\alpha / \partial q_p$$

$$\nu^2_1 - \nu^2_0 = \rho / n^2_0 \qquad \text{(VI-12)}$$

$$n^2 - \chi^2 = n^2_0 + \frac{\rho\,(\nu_0 - \nu)}{2\,\nu\,[(\nu_0 - \nu)^2 + (f/2)^2]} \quad \text{(a)}$$

$$2\,n\chi = \frac{\rho\,(f/2)}{2\,\nu\,[(\nu_0 - \nu)^2 + (f/2)^2]} \quad \text{(b)} \qquad \text{(VI-15)}$$

Si la bande de réflexion est large, il n'est pas toujours possible de savoir si son élargissement est dû à la grande valeur de ρ ou à l'association de plusieurs maxima distincts. Dans ce cas, une étude à basse température peut être utile pour obtenir une séparation des bandes.

L'utilisation des formules (VI-9), (VI-12) et (VI-15) permet alors une détermination rapide des différentes constantes ν_0, n_0, ρ, f, n et χ.

a) **Détermination des fréquences ν_0 et ν_1**

Dans ces formules, la fréquence ν_0 est celle qui rend la constante diélectrique ε_α maximum (infinie lorsqu'on néglige l'amortissement), c'est aussi celle qui rend le produit $(n_\alpha \chi_\alpha \nu)$ maximum [46].

— La fréquence ν_1 est celle qui rend ε_α minimum (nulle si on néglige l'amortissement) c'est-à-dire celle qui correspond à $n_\alpha = \chi_\alpha$.

Les fréquences $\nu_0 = (\nu_t)$ et ν_1 sont données, en fonction, de la fréquence propre ν_0 de l'échantillon isolé de petites dimensions, par les relations (VI-10) et (VI-11) où ne doivent figurer que les seuls indices α.

Physiquement ν_0 et ν_1 sont les fréquences des ondes élastiques transversales et longitudinales dont les vibrations sont orientées selon OX_α ou selon tout axe équivalent à OX_α du point de vue électrique. Sous l'incidence normale, le champ électrique E_α de l'onde lumineuse ne pourra directement échanger de l'énergie qu'avec l'onde élastique transversale dont la vibration est orientée selon OX_α. Donc la fréquence ν_1 n'interviendra que mathématiquement dans nos formules sans correspondre apparemment à aucune réalité physique dans le phénomène.

Ceci étant précisé, il est possible de déterminer ces deux fréquences à partir du spectre de réflexion.

1°) En première approximation, ν_0 et ν_1 peuvent être confondues avec les fréquences qui correspondent aux points d'inflexion de la courbe $R = f(\nu)$.

Ceci peut être admis par simple comparaison entre le spectre de réflexion calculé sans tenir compte de l'amortissement et le spectre de réflexion avec amortissement [50] ou bien déduit des calculs [47].

2°) La fréquence ν_0 peut être reliée à la fréquence ν_M qui correspond au maximum de réflexion. On utilise généralement pour cela la formule de HAVELOCK [48] qui s'écrit avec nos notations, et en négligeant certains termes petits :

$$\nu_M/\nu_0 = \sqrt{1 + \rho / \nu^2_0 (6 n^2_0 - 4)} \qquad \text{(VII-1)}$$

3°) La fréquence ν_0 est déterminée par la relation $n = \chi$; par suite, si on a pu déterminer les courbes $n = f(\nu)$ et $\chi = f(\nu)$, leur point d'intersection de fréquence supérieure donne ν_1 [46] [49] [45].

b) **Détermination de ρ.**

1°) *Utilisation de l'équation* (VI-15a).

Considérons pour cela 2 fréquences ν_1 et ν_2 telles que $(\nu_0 = \nu_1) = (\nu_2 - \nu_0)$ et suffisamment éloignées de ν_0 pour qu'on puisse négliger χ^2 dans l'expression (VI-13) du pouvoir réflecteur et χ^2 et $f/2$ dans l'équation (VI-15a). Les valeurs du pouvoir réflecteur relatif aux fréquences ν_1 et ν_2 permettent alors la détermination directe des valeurs correspondantes n_1 et n_2 de l'indice de réfraction. L'équation (VI-15a) fournit alors les 2 relations :

$$\left.\begin{aligned} n^2_1 &= n^2_0 + \rho \,/\, 2\,\nu_1\,(\nu_0 - \nu_1) \\ n^2_2 &= n^2_0 - \rho \,/\, 2\,\nu_2\,(\nu_0 - \nu_1) \end{aligned}\right| \qquad \text{(VII-2)}$$

qui, par soustraction, donnent :

$$n^2_1 - n^2_2 = [\rho \,/\, 2\,(\nu_0 - \nu_1)]\,[1/\nu_1 + 1/\nu_2] \qquad \text{(VII-3)}$$

2°) *Utilisation de l'équation* (VI-12).

Cette équation fournit directement le rapport ρ/n^2_0 connaissant ν_0 et ν_1 :

$$\rho/n^2_0 = \nu^2_1 - \nu^2_0.$$

c) **Détermination de n_0.**

Il suffit d'utiliser les 2 relations (VII-2) déduites de (VI-15a) pour les 2 fréquences particulières ν_1 et ν_2 que nous venons de définir. En les additionnant, on obtient :

$$n^2_1 + n^2_2 = 2\,n^2_0 + \rho/\nu_1\,\nu_2 \qquad \text{(VII-4)}$$

d) **Détermination de f.**

La constante d'amortissement f peut être déduite de la valeur R_0 du pouvoir réflecteur correspondant à la fréquence ν_0 comme l'ont montré ABELÈS et MATHIEU [46] conformément à une conclusion de HAAS et KETELAAR [50]. En adoptant nos notations et en posant :

$$A_0 = (1 + R_0) / (1 - R_0), \text{ on trouve :}$$

$$f^2 = \frac{\rho^2/\nu^2_0}{2\,(A_0^2-1)\,[A_0^2-1+A_0\sqrt{A_0^2+2\,(n_0^2-1)}]-1+2\,n_0^2A_0^2-n_0^4} \qquad \text{(VII-5)}$$

Cette formule se simplifie quand R_0 est assez grand car alors on peut négliger les termes voisins de 1 par rapport à A^2_0

(Pour $R_0 = 0{,}5$, $A^2_0 = 9$, pour $R_0 = 0{,}7$, $A^2_0 = 32$, pour $R_0 = 0{,}9$, $A^2_0 = 360$).

On obtient :

$$f = \rho / 2\,\nu_0\,A^2_0 \qquad \text{(VII-6)}$$

Les différentes constantes de la formule de dispersion (VI-9) peuvent ainsi être déterminées en adoptant de préférence l'ordre suivant :

1°) Détermination de ν_0 d'après le premier point d'inflexion de la courbe $R = f(\nu)$.

2°) Détermination de ρ à l'aide de la relation (VII-3).

3°) Détermination de n_0 à l'aide de la relation (VII-4).

4°) Détermination plus précise de ν_0 d'après la formule (VII-1) de Havelock.

5°) La valeur de R_0 déduite de cette dernière mesure de ν_0 permet alors de calculer f d'après la relation (VII-5) ou (VII-6).

Cette utilisation des formules de dispersion fait partie des différentes méthodes exposées et commentées par Mme VINCENT-GEISSE et M.-J. LECOMTE dans un article récent [51].

Nous avons également employé une autre méthode qui consiste en l'utilisation d'abaques représentant le spectre de réflexion, relatif à une bande isolée, calculé grâce à un calculateur électronique, pour différentes valeurs des constantes n_0, f et ρ et utilisant des valeurs réduites des fréquences. Il suffit alors de chercher entre quelles courbes s'intercale le spectre de réflexion mesuré pour obtenir directement les constantes (*).

(*) Ces abaques dues à DAVID A., DOWS et J.-L. HOLLENBERG [47] nous ont été gracieusement fournies par M. ROBINSON.

B — APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA BANDE DE RÉFLEXION SITUÉE A 792 cm^{-1} DANS LE SPECTRE DE L'OXYACÉTATE DE BÉRYLLIUM.

Cette bande est très nettement isolée comme on peut le constater sur la planche VI et, étant de faible largeur, elle apparaît comme simple en première approximation ; nous pourrons donc lui appliquer les méthodes de calcul précédentes dans l'ordre indiqué.

Ce cristal étant cubique, nous pourrons admettre que :

$$b_\alpha = b = 1/3 \text{ et que, par suite, } d = (n^2_0 + 2) / 3.$$

a) **Calcul des constantes ν_0, ρ et f et n_0.**

1°) Les points d'inflexion de la courbe $R = f(\nu)$ fournissent les fréquences :

$$\nu_0 = (782 \pm 3) \cdot cm^{-1}$$

et :

$$\nu_1 = (823 \pm 5) \cdot cm^{-1}$$

2°) Pour utiliser la relation (VII-3), nous adopterons la valeur $\nu_0 = 782\ cm^{-1}$ et choisirons 2 fréquences $\nu_1 = 650\ cm^{-1}$ et $\nu_2 = 914\ cm^{-1}$ telles que :

$$(\nu_0 - \nu_1) = (\nu_2 - \nu_0) = 132\ cm^{-1}$$

Nous mesurons sur la courbe $R = f(\nu)$:

$$R(\nu_1) = R_1 = 0{,}07 \pm 0{,}005$$
$$R(\nu_2) = R_2 = 0{,}008 \pm 0{,}004$$

D'où d'après la formule simplifiée : $R = (n-1)^2 / (n+1)^2$ utilisable pour ces fréquences ν_1 et ν_2 suffisamment éloignées de ν_0 :

$$n(\nu_1) = n_1 = 1{,}71 \pm 0{,}03$$
$$n(\nu_2) = n_2 = 1{,}20 \pm 0{,}05$$

La formule (VII-3) conduit alors à :

$$\rho = (1{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^5\ cm^{-2}$$

3°) Les mêmes fréquences ν_1 et ν_2 fournissent alors grâce à la relation (VII-4) où figurera cette valeur de ρ :

$$n_0 = 1{,}43 \pm 0{,}04$$

4°) La formule (VII-1) de HAVELOCK permet alors une seconde détermination de ν_0 à l'aide des valeurs de ρ et de n_0 trouvées et avec la fréquence $\nu_M = 792$ cm^{-1} du maximum de réflexion.

Nous trouvons :

$$\nu_0 = (781 \pm 2) \cdot \text{cm}^{-1}$$

Cette valeur concorde avec celle précédemment trouvée et elle peut être considérée comme légèrement plus précise.

5°) Calcul de la constante d'amortissement f :

On utilise pour cela la formule (VII-5).

Pour $\nu_0 = 781$ cm^{-1}, $R(\nu_0) = R_0 = 0{,}34 \pm 0{,}05$ (la mesure est peu précise étant donnée la valeur importante de la pente de la courbe $R = f(\nu)$ au voisinage de ν_0).

On en déduit $A_0 = (1 + R_0) / (1 - R_0) = 2{,}0 \pm 0{,}2$

et, finalement, $f = (24 \pm 8) \cdot \text{cm}^{-1}$

6°) La formule (VI-12) permet une deuxième détermination de ρ avec $\nu_0 = 781$ cm^{-1}, $\nu_1 = 823$ cm^{-1} et $n_0 = 1{,}43$; on obtient :

$$\rho = (1{,}4 \pm 0{,}3) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$$

7°) L'utilisation des abaques, que nous avons déjà mentionnées conduit aux valeurs suivantes :

$$\rho = 1{,}2.10^5 \text{ cm}^{-2} ; \quad f = 20 \text{ cm}^{-1}$$

La précision de cette détermination est difficile à évaluer mais est sans doute plus grossière que celle qui correspond aux précédentes mesures car les abaques étaient peu serrées dans la région considérée.

Ces différentes méthodes conduisent donc à des résultats concordants et nous adopterons les valeurs suivantes des constantes :

$$\nu_0 = (781 \pm 2) \cdot \text{cm}^{-1} ; \quad \rho = (1{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} ;$$
$$f = (24 \pm 8) \cdot \text{cm}^{-1} ; \quad n_0 = 1{,}43 \pm 0{,}04$$

b) **Calcul des constantes optiques n et χ.**

Les relations (VI-15) permettent maintenant de calculer les constantes optiques n et χ pour chaque valeur de la fréquence ν. Celles-ci étant obtenues, il est possible de recalculer le pouvoir réflecteur à l'aide de la relation (VI-13) et de le confronter avec le pouvoir réflecteur mesuré.

Les résultats obtenus sont représentés sur la planche VII, par les courbes, en fonction de la fréquence, des deux pouvoirs réflecteurs mesuré et calculé, et par les courbes représentées en pointillés des constantes n et χ brutes.

On peut constater sur cette planche, que la concordance entre les deux pouvoirs réflecteurs est satisfaisante ce qui vérifie les résultats trouvés ; elle le serait d'ailleurs davantage si nous avions considéré la bande étudiée comme formée de deux maxima de fréquences distinctes. L'effet du refroidissement nous a montré qu'il en était bien ainsi au moins en deuxième approximation. Il aurait donc été plus rigoureux d'utiliser une formule de DRUDE à deux termes mais pour cela il fallait d'abord déterminer les deux fréquences propres correspondant aux deux maxima ce qui nécessitait une séparation plus poussée que celle obtenue.

Nous avons ensuite procédé à un ajustement des constantes optiques n et χ de manière à retrouver pour le pouvoir réflecteur calculé une valeur peu différente de celle fournie par les mesures. Ces valeurs corrigées des constantes n et χ sont représentées en traits pleins sur la même planche VII. On peut constater, comme c'est souvent le cas, que le maximum de χ situé vers 788 cm^{-1} est très proche du maximum de R correspondant à 792 cm^{-1}.

Remarques. — La valeur $b = 1/3$ adoptée semble donc confirmée par les résultats obtenus. Il serait possible de la déterminer à partir de la formule (VI-10) si on connaissait la fréquence propre ν_p. Cette fréquence propre ne pouvant être atteinte directement à l'état solide nous avons songé à l'obtenir en considérant le corps à l'état gazeux. L'oxyacétate de béryllium est, en effet, facilement sublimable sans décomposition [24] et nous comptons obtenir très prochainement son spectre d'absorption sous cette forme (avec la collaboration de M. BOYER).

— Parmi les nombreuses méthodes utilisant le spectre de réflexion, les constantes optiques peuvent être obtenues en calculant le déphasage φ de la vibration lumineuse réfléchie par rapport à la vibration incidente à partir de la courbe $R = f(\nu)$. Cette méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter d'hypothèse atomique sur les oscillateurs et d'être utilisable dans tous les cas, que les bandes soient rapprochées ou non ; malheureusement elle exige de longs calculs et sa précision est mauvaise pour les faibles valeurs du pouvoir réflecteur. Nous avons songé à déterminer directement le déphasage φ en faisant interférer le faisceau réfléchi sur la face cristalline, avec le faisceau réfléchi sur une surface de référence lui étant parallèle. Les mesures correspondantes sont en cours, avec la collaboration de Mlle BERTHOMIEU.

c) « Moment de transition » de la molécule d'oxyacétate de béryllium pour la bande de réflexion considérée.

La relation : $\rho = (N / \pi c^2)\ d^2 \cdot \Sigma M^2_p$ où $d = (n^2_o + 2)/3$ permet de calculer la quantité (ΣM^2_p) relative à la molécule $Be_4O\ [CH_3CO_2]_6$ en prenant pour N le nombre de molécules par cm^3 et en utilisant les valeurs de ρ et de n_o trouvées.

On peut calculer N en considérant soit les masses soit les volumes :

— La masse spécifique de l'oxyacétate de béryllium étant de de 1,39 g/cm^3 et la masse de la molécule étant :

$$m = 406/6{,}06.10^{23}, \text{ on obtient : } N = 2{,}075.10^{21}$$

— La maille cubique de côté égal à 15,72 Å contient 8 molécules, d'où : $N = 1 \cdot 8 / (1{,}572.10^{-7})^3 = 2{,}065.10^{21}$

En adoptant $N = 2{,}07.10^{21}$, on obtient :

$$\Sigma M^2_p = (11 \pm 2) \cdot 10^4\ sec^{-2}$$

— Si on admet qu'une seule vibration principale intervient dans la bande de réflexion considérée, on a, le milieu étant cubique :

$$\Sigma M^2_p = M^2_p = (\partial\mu_\alpha/\partial q)^2 = (1/3)\ (\partial\mu/\partial q)^2$$

ce qui permet d'obtenir le « moment de transition » $(\partial\mu/\partial q)$ de la molécule d'oxyacétate de béryllium, soit :

$$(\partial\mu/\partial q) = (580 \pm 60) \cdot sec^{-1}$$

— en toute rigueur, il faut considérer plusieurs vibrations principales, donc écrire :

$$\Sigma M^2_p = \Sigma\ (\partial\mu_\alpha/\partial q)^2 = (1/3)\ \Sigma\ (\partial\mu/\partial q)^2$$

on obtient alors, seulement, la somme des carrés des « moments de transition » de la molécule pour la bande de réflexion considérée, soit :

$$\Sigma\ (\partial\mu/\partial q)^2 = (33 \pm 6) \cdot 10^4\ sec^{-2}$$

A partir de ces résultats, une analyse du mouvement des atomes, que nous nous proposons de faire ultérieurement, doit permettre une mesure des charges effectives portées par ces atomes et, par conséquent, une mesure du caractère ionique des liaisons.

Dans une étude plus poussée, il faudrait tenir compte de la structure cristalline en étudiant le couplage des différentes molécules entr'elles comme cela a déjà été fait pour d'autres cristaux organiques [52].

L'étude à basse température montre quel est l'ordre de grandeur de l'influence de ce couplage sur la largeur de la bande et, par suite, sur la valeur du « moment de transition » obtenu.

CONCLUSION

Ainsi le spectrophotomètre que nous avons construit a été étudié en détail et ses différentes qualités discutées. De part sa conception et son adaptation originales, il nous a permis d'obtenir les spectres principaux de réflexion de différents cristaux dans de bonnes conditions de définition expérimentale.

L'étude de ces spectres est assez difficile du fait de la complexité de structure de ces cristaux ; nous en donnons une première interprétation permettant d'attribuer les bandes observées aux vibrations des groupements SiO_4, BeO_4, BO_3 et AlO_6. Cette interprétation permet d'obtenir des indications intéressantes sur le degré d'individualité de ces différents groupements et, par suite sur le degré de covalence des liaisons. En particulier, on peut conclure que le tétraèdre BeO_4 facilement déformable est de caractère nettement moins covalent que le SiO_4.

Nous avons montré, sur l'exemple de l'oxyacétate de béryllium, que l'effet du refroidissement à basse température peut se traduire par un affinement des bandes de réflexion consistant en une réduction de largeur et une augmentation de hauteur ce qui montre, en particulier, que la largeur d'une bande de réflexion ne peut être entièrement attribué au moment de transition de la vibration correspondante.

Nous exposons une formulation de la théorie classique simplifiée de la dispersion applicable à tous les cristaux étudiés dont la symétrie est au moins égale à celle du système orthorhombique. Dans le cas d'une bande de réflexion isolée, les relations obtenues se ramènent à une formule de DRUDE à un seul terme dont il est alors possible

de déterminer les constantes à partir du spectre de réflexion. Nous avons développé ce calcul pour la principale bande de réflexion du spectre de l'oxyacétate de béryllium. Les résultats ainsi obtenus, souvent au moyen de plusieurs méthodes, nous ont permis de recalculer le pouvoir réflecteur qui, confronté avec la valeur expérimentale, fournit une vérification satisfaisante de la validité des hypothèses faites.

Nous avons ensuite ajusté les constantes optiques n et χ de manière à obtenir une meilleure concordance des pouvoirs réflecteurs mesuré et calculé. Il sera intéressant de confronter les résultats obtenus avec d'autres méthodes de détermination des constantes qui sont actuellement en cours au Laboratoire.

SPECTRES DE RÉFLEXION DU DIOPTASE EN LUMIÈRE POLARISÉE

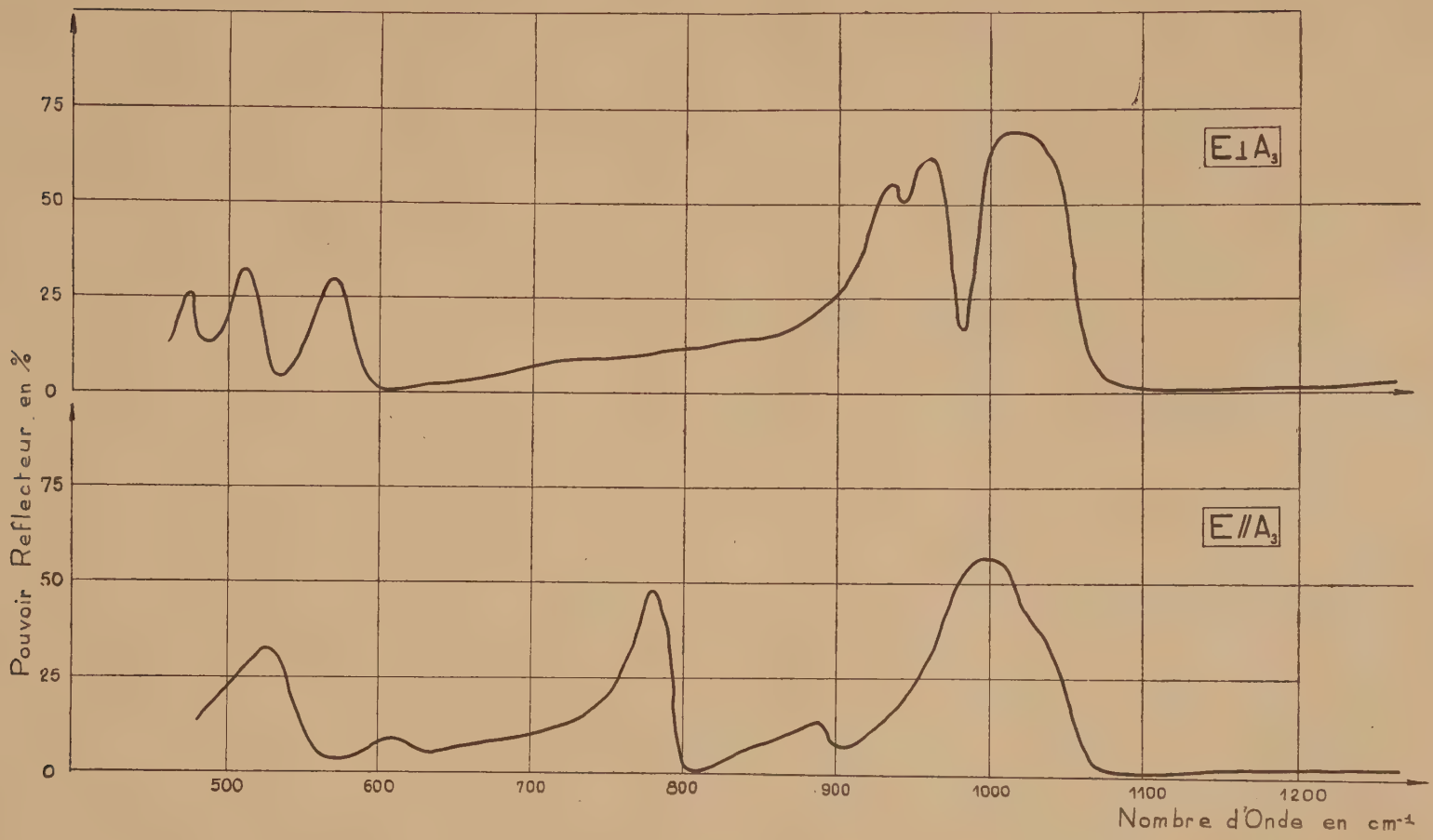


PLANCHE I

SPECTRES DE RÉFLEXION DE LA PHÉNACITE EN LUMIÈRE POLARISÉE

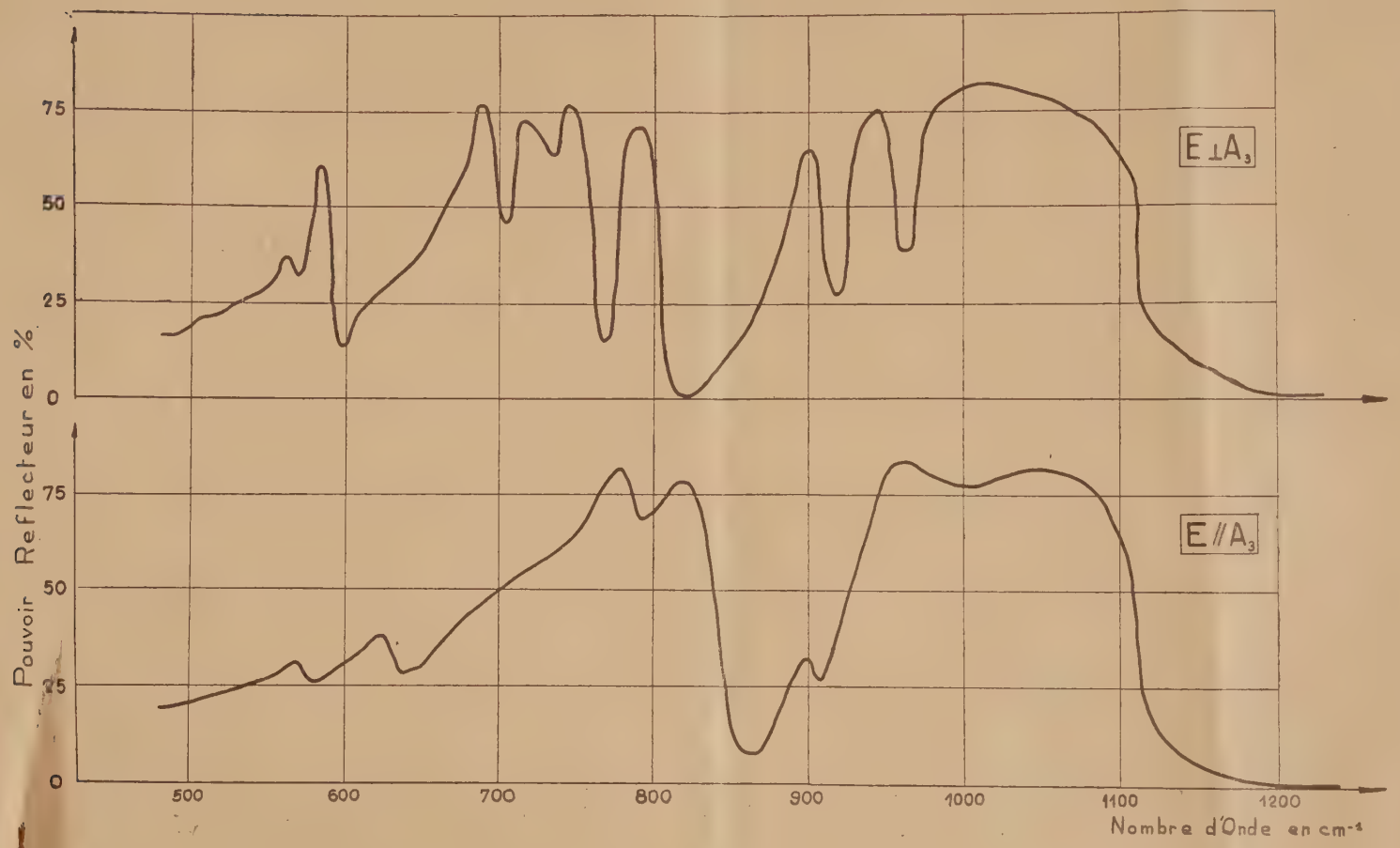
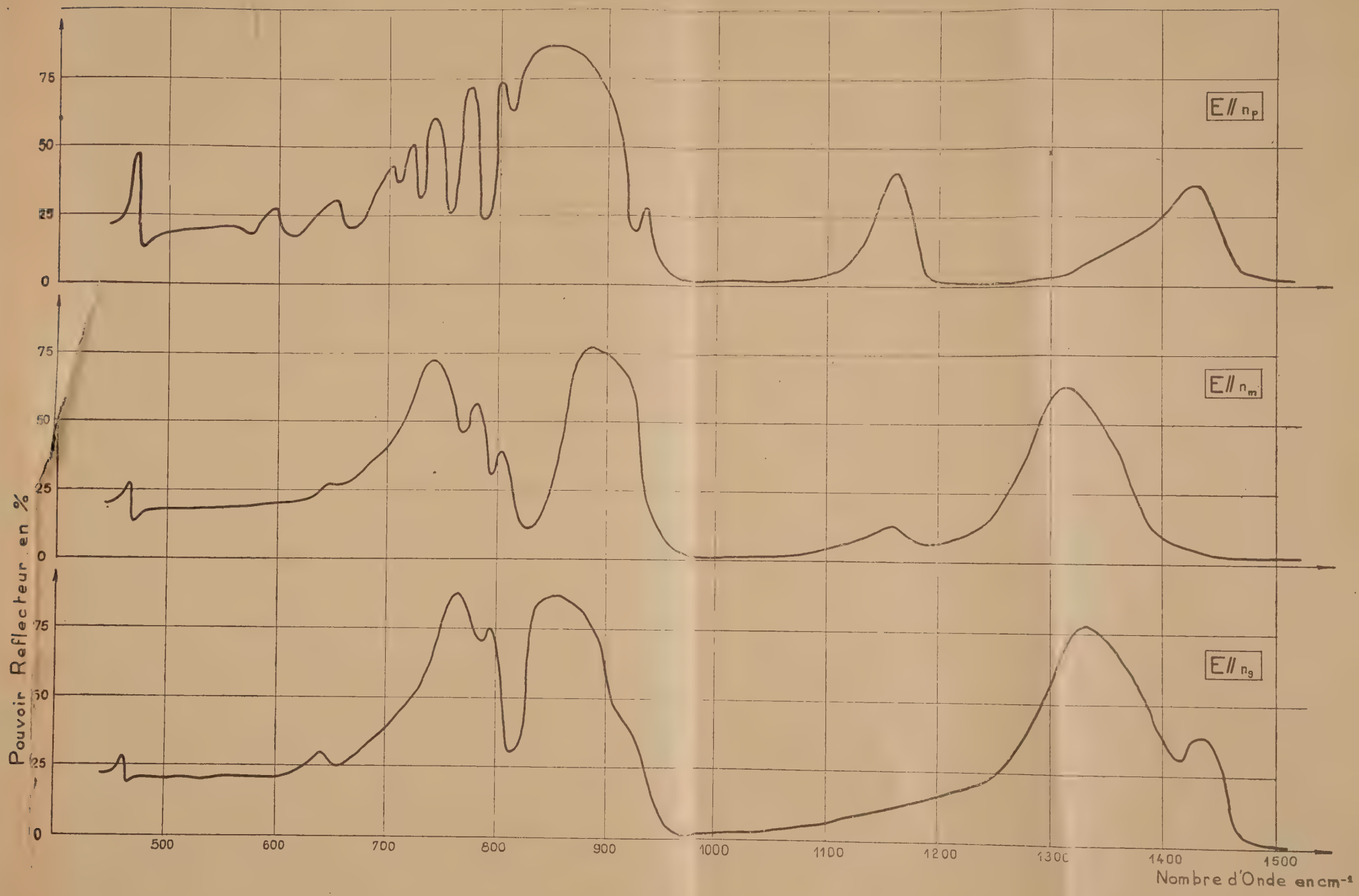


PLANCHE II

SPECTRES DE RÉFLEXION DE L'HAMBERGITE EN LUMIÈRE POLARISÉE



PLANC

PLANCHE III

SPECTRES DE RÉFLEXION DU CHRYSOBÉRYL EN LUMIÈRE POLARISÉE

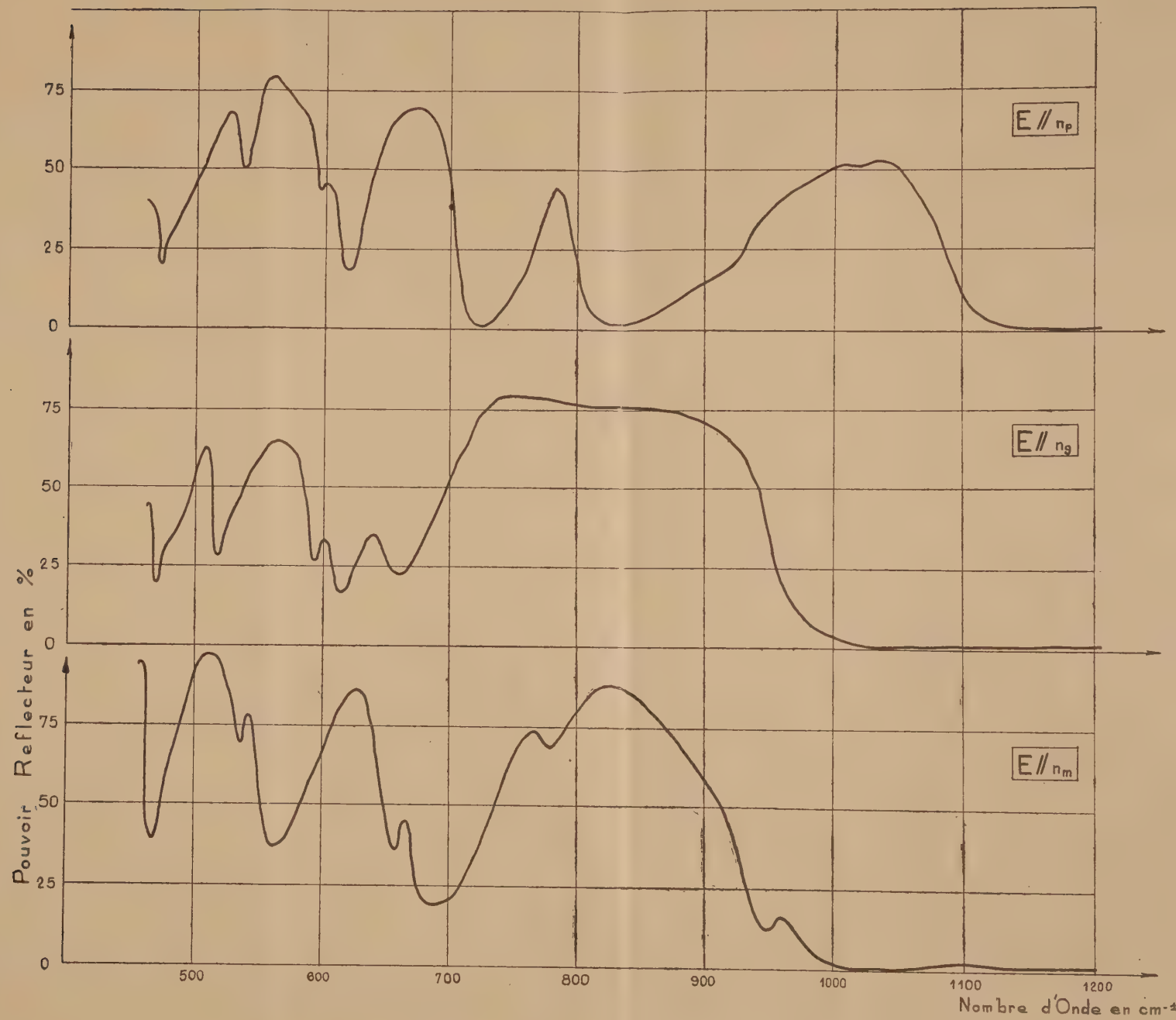
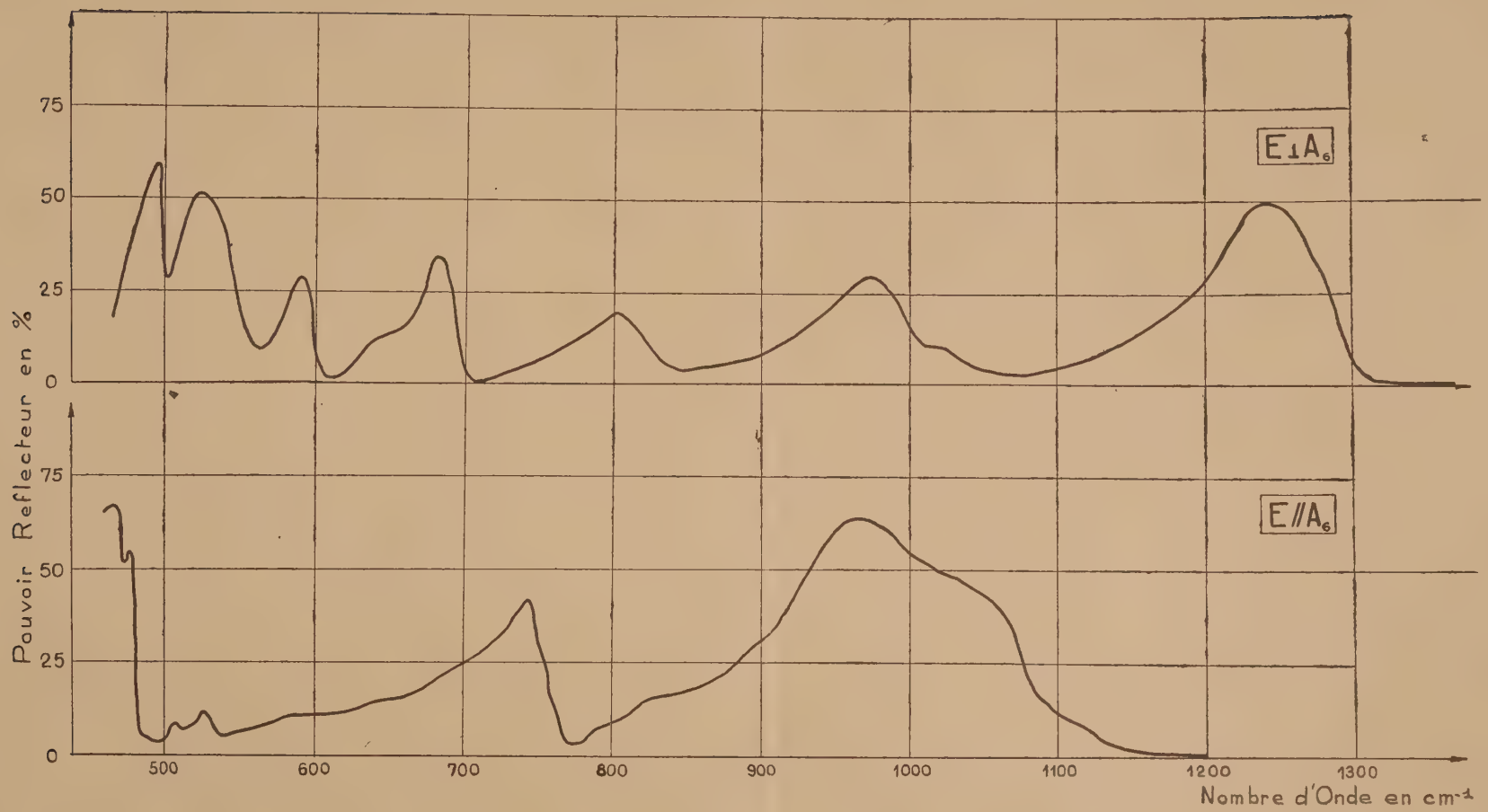
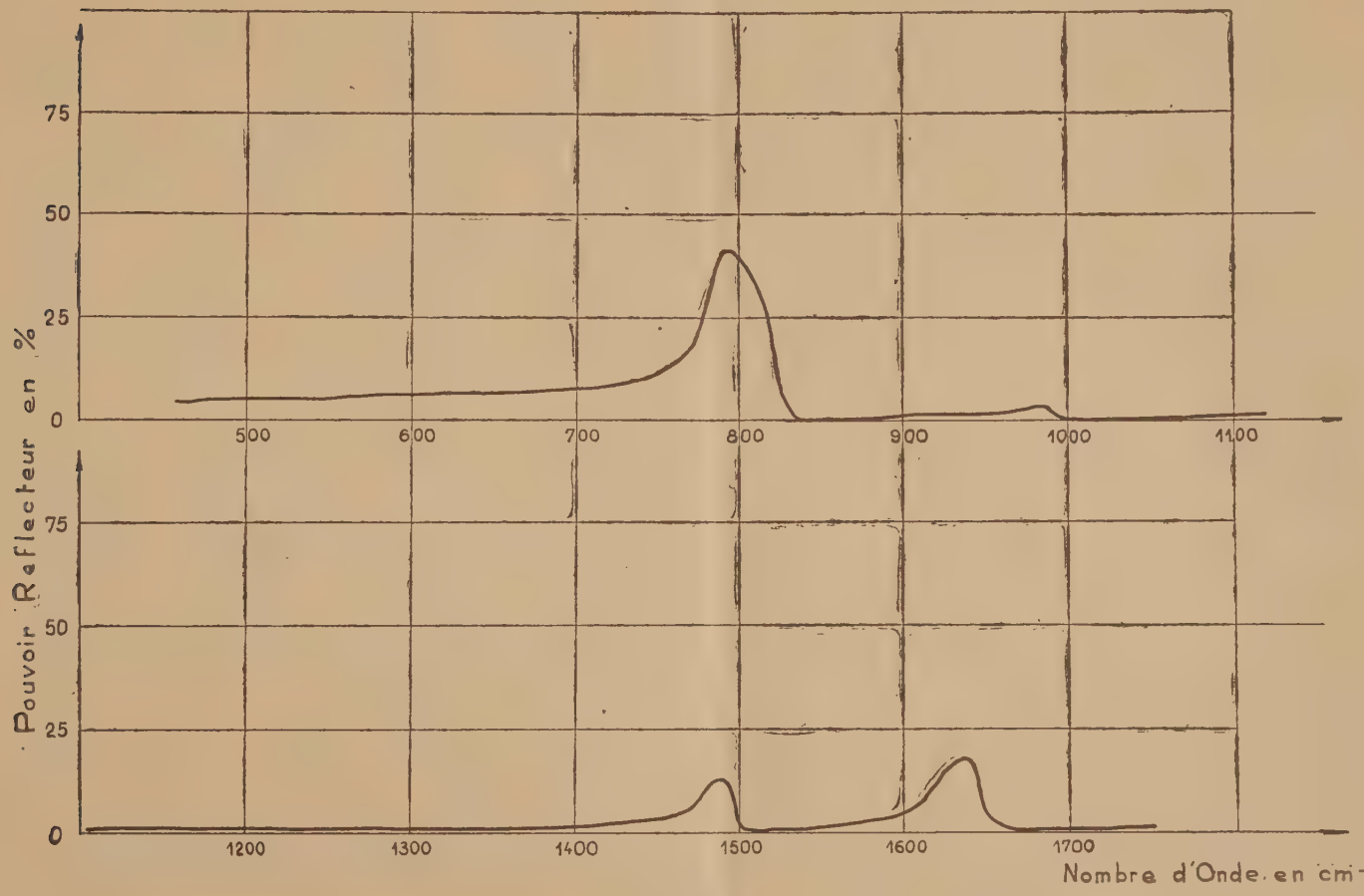


PLANCHE IV

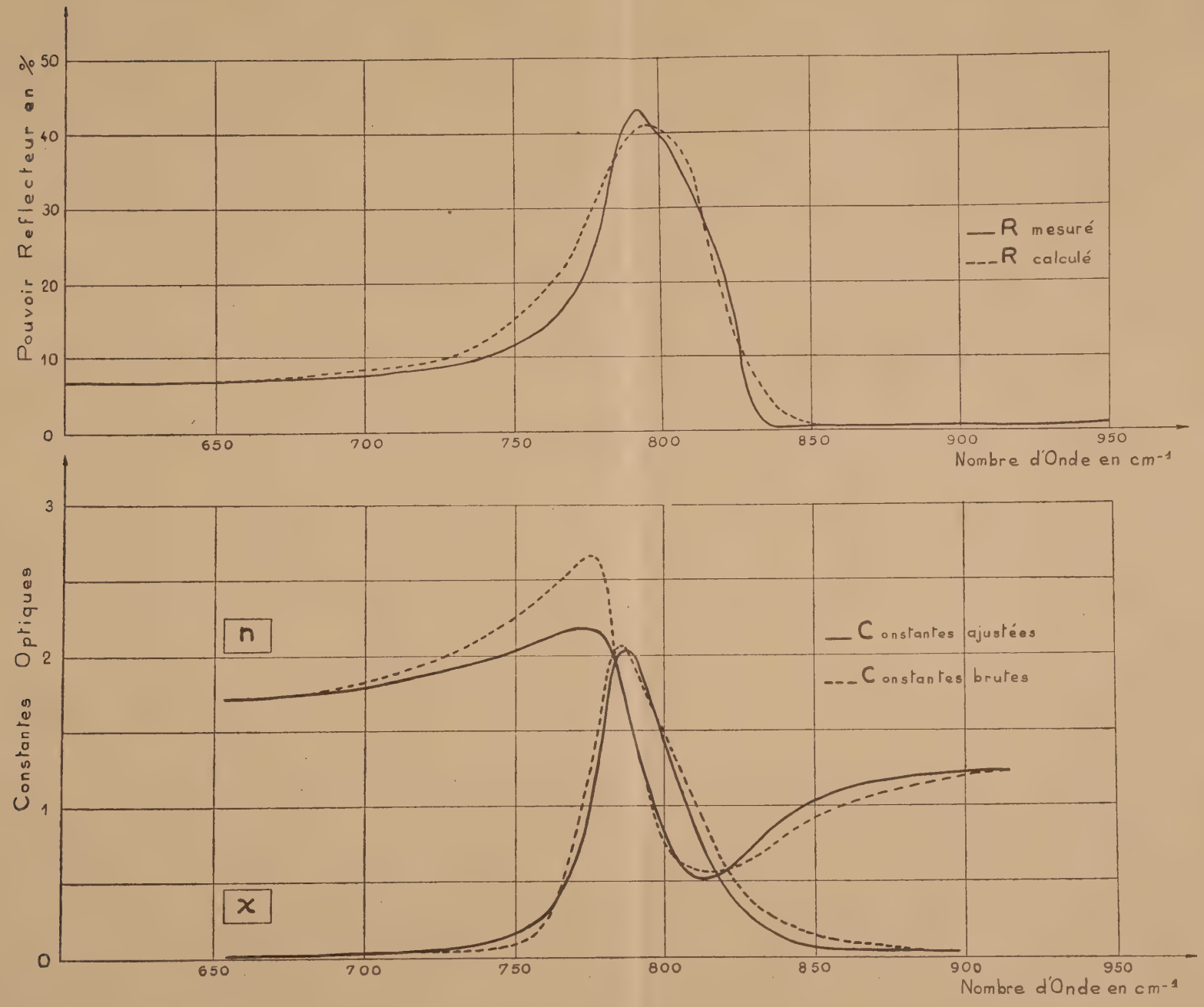
SPECTRES DE RÉFLEXION DU BÉRYL EN LUMIÈRE POLARISÉE



SPECTRES DE RÉFLEXION DE L'OXYACÉTATE DE BÉRYLLIUM EN LUMIÈRE NATURELLE



POUVOIR RÉFLECTEUR ET CONSTANTES OPTIQUES DE L'OXYACÉTATE DE BÉRYLLIUM



BIBLIOGRAPHIE

[1] COUTURE L., KETELAAR J.A.A., VEDDER W. et FAHRENFORT J. — *Physica*, 1952, **18**, 762.

[2] SIMON I. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, **41**, 336.

[3] DUVERNEY R. et VERGNOUX A.-M. — *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 527.

[4] VERGNOUX A.-M. et DELOUPY C. — *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 725.

[5] VERGNOUX A.-M. et DELOUPY C. — *Rev. Opt.*, 1957, **36**, 20.

[6] DELOUPY C., VERGNOUX A.-M. et ROUQUAYROL F. — *Rev. Opt.*, 1958, **37**, 113.

[7] VERGNOUX A.-M., LACOURT J. et ROUQUAYROL F. — *Rev. Opt.*, 1955, **34**, 553.

[8] HAM N.-S., WALSCH A. et WILLIS J.-B. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 496.

[9] FINKELSTEIN N.-A. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, **41**, 179.

[10] CZERNY M. et TURNER A.-F. — *Z. Physik.*, 1930, **61**, 792.

[11] CZERNY M. et PLETTING W. — *Z. Physik.*, 1930, **63**, 590.

[12] DUVERNEY R. — *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, suppl. au n° 7, 66 A.

[13] FRASER R.D.B. — *J. Opt. Soc. Amer.* — 1953, **43**, 929.

[14] CADÈNE M. et DELOUPY C. — *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 506.

[15] BOUTTIER L. — Thèse, Paris, 1951.

[16] WEIL-MARCHAND A. — Thèse, Paris, 1957.

[17] DALY E.-F. et SUTHERLAND G.B.B.M. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62 A**, 205.

[18] STRONG J. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1949, **39**, 320.

[19] JACQUINOT P. — *Rev. Opt.*, 1954, **33**, 653.

[20] VEDEL C. — Diplôme d'Etudes Sup., Février 1959, Fac. des Sciences de Montpellier.

[21] HAAS C. — Thèse, Amsterdam (1956).

[22] VERGNOUX A.-M. et GINOUVES M.-F. — *Nuovo Cimento* 2, nº 3, suppl. al., 807 (1955).

[23] TULINSKY A. et WORTHINGTON C.-R. — *Acta Cryst.* 1959, **12,** 626.

[24] PASCAL P. — Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome IV (Masson, Paris, 1958).

[25] SCHAEFER Cl., MATOSSI F. et WIRTZ K. — *Z. Physik.* 1934, **89,** 210.

[26] KAHOVEC L. — *Z. Physik. Chem.*, 1938, **B 40,** 135.

[27] HORNIG D.-F. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16,** 1063.

[28] HORNIG D.-F. and PLUMB R.-C. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26,** 637.

[29] WALSH A. and WILLIS J.-B. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18,** 552.

[30] HAAS C. — *Spectrochimica Acta*, 1956, **8,** 19.

[31] PAULING L. — The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, 1945).

[32] FUNCK E. — Université de Freiburg in Brisgau. Communication personnelle.

[33] LORENTZ H.-A. — Theory of Electrons (Teubner, Leipzig, 1906).

[34] DRUDE P. — Theory of Electrons (Teubner, Leipzig, 1906).

[35] BORN M. et HUANG K. — Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford, 1954).

[36] MATHIEU J.-P. — *J. Physique Rad.*, 1955, **16,** 219.

[37] BREWSTER C.-J. — Kristalsymmetrie und Reststrahlen, Dissertation, Utrecht, 1923.

[38] CABANNES J. — *Ann. Physique*, 1932, **18,** 285.

[39] FROHLICH H. — Theory of Dielectrics (Oxford, 1949).

[40] HAAS C. et KETELAAR J.A.A. — *Physica XXII*, Déc. 1956, 1286-1290.

[41] MATHIEU J.-P. — Spectres de vibration et symétrie des molécules et des cristaux (Hermann, Paris, 1945).

[42] MATHIEU J.-P. — Supplemento al vol. II, Série X *del Nuovo Cimento*, 1955, 799.

[43] HERZFELD F.-F. and WOLF K.-L. — *Ann. Physk.*, 1925, **78,** 35.

[44] KRISHNAN K.-S. and ROY S.-K. — *Phil. Mag.*, 1956, **1,** 926.

[45] HAAS C. et MATHIEU J.-P. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15,** 492.

[46] ABELES F. et MATHIEU J.-P. — *Ann. Phys.*, 1958, **3,** 5.

[47] DAVID A. et DOWS and HOLLENBERG J.-L. — Tech. Report nº 3, March 25, 1960 ; University of Southern California, Los Angelès.

[48] HAVELOCK F.R.S. — *Proc. Roy. Soc.*, A., 1924, **105,** 488.

[49] KETELAAR J.A.A., HASS C. et FAHRENFORT J. — *Physica XX*, 1954, 1259-1265.

[50] HAAS C. and KETELAAR J.A.A. — *Phys. Rev.*, 1956, **103,** 564.

[51] VINCENT-GEISSE J. et LECOMTE J. — *J. Physique Rad.*, 1960, **21,** 794.

[52] KASTLER A. et ROUSSET A. — *J. Physique Rad.*, 1941, **2,** 49.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 9

PREMIÈRE PARTIE

APPAREILLAGE

CHAPITRE I. **Description du spectromètre réalisé** 15

A. Introduction 15
B. Disposition optique 18
C. Mécanismes 24
D. Accessoires annexes 29

CHAPITRE II. **Etude critique des propriétés de l'appareil** 31

A. Résolution et luminosité 31
B. Utilisation des prismes 33
C. Utilisation des réseaux 35
D. Quelques performances obtenues 40

CHAPITRE III. **Difficultés rencontrées dans la mesure des intensités infrarouges** 49

A. Définition pratique du pouvoir réflecteur 49
B. Fidélité des mesures 51
C. Influence de la résolution 52
D. Précision des mesures 52
E. Mesure absolue du pouvoir réflecteur du miroir de référence 54
F. Réalisation de l'incidence normale 56
G. Orientation du champ électrique 57

DEUXIÈME PARTIE

MESURES ET INTERPRÉTATION

CHAPITRE IV. **Spectres de réflexion de quelques composés solides du béryllium** 61

A. Introduction 61
B. Caractéristiques des cristaux étudiés 62
C. Spectres de réflexion obtenus 66

CHAPITRE V. **Essai d'interprétation des spectres** 67

A. Idées directrices 67
B. Identification des certains groupements de bandes 70
C. Effet du refroidissement sur les spectres de réflexion 75
D. Caractéristiques du groupement BeO_4 77

CHAPITRE VI. **Théories de la dispersion dans les solides** 81

A. Introduction 81
B. Limitation du problème 82
C. Vibrations forcées des oscillateurs atomiques 83
D. Formule de dispersion de Lorentz et de Drude 87
E. Ondes longitudinales et ondes transversales 90
F. Facteur de réflexion sous l'incidence normale 91

CHAPITRE VII. **Etude d'une bande de réflexion isolée** 93

A. Méthode utilisée 93
B. Application à l'étude de la principale bande de réflexion de l'oxyacétate de béryllium 97

Conclusion 101

PLANCHES I à VII

Bibliographie 103

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté :

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE.

Vu et approuvé :
Montpellier, le 13 mars 1961.

Le Doyen
de la Faculté des Sciences de Montpellier
P. MATHIAS.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 20 mars 1961.

Le Recteur
de l'Académie de Montpellier :
G. RICHARD.

Dépôt légal 1961, 2e trimestre N° 452.